

# Elektrochemische Untersuchungen zur Abscheidung und zum Korrosionsverhalten von Kupfermikrostrukturen

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte  
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Ingrid U. Schuchert  
aus Frankfurt am Main

Berichterstatter:

Mitberichterstatter:

Tag der Einreichung:

Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. M. Martin

Prof. Dr. J. Brickmann

Prof. Dr. R. Neumann

26. Oktober 2000

11. Dezember 2000

Darmstadt 2000

**D 17**



*Damit das Mögliche entsteht,  
muss immer wieder das  
Unmögliche versucht werden.*

*Hermann Hesse*



Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. M. Martin, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Darmstadt, als externe Promotion bei der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI), Darmstadt im Bereich Materialforschung in der Zeit von Juni 1997 bis September 2000 durchgeführt.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bedanken

- bei Herrn Professor Dr. M. Martin für die Anregung zu dieser Arbeit, seine vielseitige Unterstützung und seine ständige Bereitschaft, zum Gelingen dieser Arbeit beizutragen;
- bei Herrn Professor Dr. R. Neumann für die Aufnahme in die Materialforschungsgruppe der GSI, die Betreuung der Arbeit vor Ort und die Förderung;
- bei Herrn Dr. J. Vetter und Herrn Dr. D. Dobrev für ihre freundliche Unterstützung und die Einführung in die spannende Welt der Metallabscheidung in geätzten Ionenspurmembranen;
- bei Herrn Dr. J. Vetter, Frau Dr. C. Trautmann und Herrn A. Wolf für die Einarbeitung in die Verfahren zur Bestrahlung mit schweren Ionen;
- beim Glasbläser Herrn A. Kaczmarek, TU Darmstadt, und bei allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt der GSI für die zuverlässigen und präzisen Arbeiten, ohne die die Versuchsaufbauten nicht möglich gewesen wären;
- bei allen Mitgliedern der Materialforschungsgruppe der GSI, vor allem bei meiner Zimmer- und Laborkollegin E. Toimil Molares, für die gute Zusammenarbeit und die interessanten Diskussionen;
- bei den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Elektrochemie an der TU Darmstadt für die Anregungen und erfrischenden Diskussionen;
- bei meinem Mann Peter, meinen Eltern und meinen Freundinnen D. Koch und C. Roth für ihr liebevolles Verständnis und ihre Unterstützung
- und nicht zuletzt bei Herrn Professor Dr. J. Brickmann und Herrn Professor Dr. R. Neumann für ihre Bereitschaft zur Übernahme der Korreferate.

VIELEN DANK!



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>I</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Templatherstellung</b>	<b>7</b>
2.1	Die Templatmethode . . . . .	7
2.2	Bildung latenter Ionenspuren . . . . .	9
2.2.1	Energieverlustprozesse . . . . .	9
2.2.2	Modelle der Spurentstehung . . . . .	10
2.3	Ätzung latenter Ionenspuren . . . . .	11
2.3.1	Porengeometrie . . . . .	12
2.4	Überlappung und mittlerer Abstand stochastisch verteilter Poren . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Elektrochemische Abscheidung</b>	<b>15</b>
3.1	Grundlagen der elektrochemischen Metallabscheidung . . . . .	15
3.2	Elektrochemische Kinetik . . . . .	17
3.2.1	Durchtrittsüberspannung . . . . .	18
3.2.2	Diffusionsüberspannung und Transportvorgänge . . . . .	22
3.2.3	Gemeinsames Auftreten von Durchtritts- und Diffusionsüberspannung	36
3.2.4	Reaktionsüberspannung . . . . .	37
3.2.5	Kristallisationsüberspannung . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Korrosion von Kupfernadeln</b>	<b>39</b>
4.1	Einführung und Definitionen . . . . .	39
4.2	Elektrochemische Untersuchungsmethoden . . . . .	40
4.2.1	Zyklische Voltametrie . . . . .	41
4.2.2	Zyklische Voltametrie an Mikroelektroden-Ensembles . . . . .	42

4.2.3	Zyklische Voltametrie an zurückgesetzten Mikroelektroden–Ensembles	43
4.3	Chemische Eigenschaften von Kupfer . . . . .	43
4.4	Korrosion von Kupfer in alkalischen Elektrolyten . . . . .	47
4.4.1	Korrosion bei pH = 9,2 in Boratpuffer . . . . .	48
4.4.2	Korrosion bei pH = 12,9 . . . . .	48
<b>II</b>	<b>Experimente und Ergebnisse</b>	<b>51</b>
<b>5</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>53</b>
5.1	Templatherstellung . . . . .	53
5.1.1	Bestrahlung mit schweren Ionen . . . . .	53
5.1.2	Ätzung latenter Ionenspuren . . . . .	54
5.2	Herstellung von Kupfermikrostrukturen . . . . .	55
5.2.1	Abscheidung des Bodens . . . . .	55
5.2.2	Füllen der Poren . . . . .	56
5.3	Herstellung von makroskopischen Kupferproben . . . . .	58
5.4	Korrosionsmessungen . . . . .	59
5.4.1	Stickstoffnachreinigung . . . . .	60
<b>6</b>	<b>Herstellung von Kupfernadeln – Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>61</b>
6.1	Ätzung von Polycarbonatfolien . . . . .	61
6.2	Kupferabscheidung in geätzten Ionenspurmbranen . . . . .	63
6.2.1	Wichtige Parameter und Einflussgrößen bei der Nadelherstellung . . .	63
6.2.2	Ergebnisse zur Kupferabscheidung . . . . .	67
6.3	Modell für den Kupfer–Abscheidungsprozess in Templaten . . . . .	70
6.3.1	Ruhepotential und Wahl des Elektrolyten . . . . .	70
6.3.2	Kupferabscheidung bei verschiedenen Überspannungen . . . . .	71
6.3.3	Elektrochemisches Modell . . . . .	77
<b>7</b>	<b>Korrosionsuntersuchungen – Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>91</b>
7.1	Korrosionsuntersuchungen in Natronlauge (pH = 12,9) . . . . .	91
7.1.1	Messungen an makroskopischem Kupfer bei pH = 12,9 . . . . .	92
7.1.2	Messungen an Kupfernadeln bei pH = 12,9 . . . . .	95
7.2	Korrosionsuntersuchungen in Boratpuffer (pH = 9,2) . . . . .	99
7.2.1	Messungen an makroskopischem Kupfer bei pH = 9,2 . . . . .	99



<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	III
7.2.2 Messungen an Kupfernadeln bei $\text{pH} = 9,2$ . . . . .	104
7.3 Schlussfolgerungen . . . . .	114
<b>8 Zusammenfassung</b>	<b>115</b>
<b>III Anhang</b>	<b>117</b>
<b>A Strom–Zeit–Kurven für die Kupferabscheidung in Templaten</b>	<b>119</b>
<b>B Variablen– und Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>129</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>133</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Von einem ständig wachsenden Interesse an zunehmend kleineren Strukturen getragen, werden neue Verfahren zur Herstellung und Charakterisierung von Objekten mit typischen Größen im Mikro- und Nanometerbereich erforscht. Eine Erwartung besteht darin, bei Strukturen mit so geringen Dimensionen neue oder zumindest veränderte elektronische, optische, magnetische, photochemische, elektrochemische, katalytische und mechanische Eigenschaften zu finden, um nur einige zu nennen [1]. Ebenso sind gerade im Nanometerbereich Anisotropien oder Quanteneffekte denkbar. Weil sich Mikro- und Nanostrukturen durch große Oberflächen im Vergleich zu ihrem geringen Volumen auszeichnen, wird es jedoch auch immer wichtiger, die an der Grenzfläche zwischen zwei chemisch oder strukturell unterschiedlichen Materialien ablaufenden Prozesse wie Diffusion, Korrosion, Rekristallisation, Legierungsbildung, Phasenumwandlung und katalytische Reaktionen genau zu kennen.

Während Mikrosysteme bereits weit verbreitet in der Elektronik, Mechanik, chemischen Analyse, Technik und Biologie angewendet werden [2], steht die Nanotechnologie noch am Anfang. Trotzdem lässt sich schon heute für einige ihrer Errungenschaften eine große wirtschaftliche Bedeutung erkennen [3]. Die sich entwickelnde Nanotechnologie vereint physikalische Gesetze, chemische Stoffeigenschaften und biologische Prinzipien in einem interdisziplinären Ansatz, um sowohl die Miniaturisierung in der technischen Physik als auch den Aufbau komplexer Systeme in der supramolekularen Chemie zu neuen Produkten zusammenzuführen. Potenzielle Anwendungen, die von der geringen Abmessung oder von der Anordnung der nanometergroßen Objekte profitieren können, sind unter anderem die Quantenelektronik, die nichtlineare Optik, die Photonik, die chemoselektive Sensorik sowie die Informationsspeicherung und -verarbeitung [1].

Die zunehmende Miniaturisierung erlaubt es, in neue Bereiche vorzudringen, die bisher aufgrund ihrer geringen Abmessungen nicht zugänglich waren. Messungen mit miniaturisierten Elektroden wurden erst durch die Fortschritte in der Mikromechanik und durch die höhere Empfindlichkeit von elektrischen Messgeräten möglich. Heute finden mikroelektrochemische Techniken in der Biologie und Medizin vielfältige Verwendung [4]. Für Messungen an biologischen Membranen wurden Ultramikroelektroden mit einer hohen Selektivität für verschiedene Ionenarten entwickelt. Ebenso profitiert die elektrochemische Analytik von der Miniaturisierung [4].

Da die klassischen lithografischen Verfahren im Submikrometerbereich an ihre Auflösungsgrenzen stoßen, müssen neue Verfahren für die Herstellung von Nanostrukturen verwendet

werden. Weiterhin weisen die mit herkömmlichen Verfahren erzeugten Strukturen meist eine geringe Tiefe im Vergleich zu ihrer lateralen Ausdehnung auf. Dies stellt eine starke Einschränkung bei der Entwicklung von Zukunftssystemen dar, die neben elektronischen auch mechanische Komponenten beinhalten sollen und zu deren Herstellung dreidimensionale Techniken benötigt werden [5].

Ein relativ neues und vielseitig anwendbares Verfahren ist die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Ionenspurätztechnik [6]. Sie basiert darauf, dass beschleunigte schwere Ionen entlang ihrer Flugbahn quasi-eindimensionale Störungszonen hinterlassen, die sich in vielen isolierenden Materialien wie Ionenkristallen, Gläsern und Polymeren durch chemisches Ätzen zu submikroskopisch feinen Strukturen entwickeln lassen. So können beispielsweise zylindrische Poren mit hohen Aspektverhältnissen (Länge durch Durchmesser) hergestellt werden. Durch verschiedene Abformungsprozesse sind die Strukturen auf andere Materialien übertragbar, sodass die skizzierte Technik ein hohes Anwendungspotenzial für Forschung und Industrie aufweist [7].

Nicht nur die Herstellungsverfahren ändern sich, auch die verwendeten Materialien müssen den neuen Anforderungen gerecht werden. Zum Beispiel führt die fortschreitende Miniaturisierung in der Halbleiterindustrie zum Auftreten immer größerer Stromdichten in den Schaltkreisen. Das bisher für metallische Leiterbahnen in Chips verwendete Aluminium stößt dabei an seine Leistungsgrenzen. Deshalb wird es zunehmend durch das auch im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Kupfer ersetzt, das neben einem geringen spezifischen Widerstand auch eine gute Resistenz gegen Elektromigration aufweist [8, 9]. Von den zur Kupferabscheidung eingesetzten Verfahren, zu denen Aufdampfen sowie chemische und elektrochemische Abscheidung zählen, zeichnen sich galvanische Methoden durch hohe Flexibilität und geringe Produktionskosten aus [10].

Schon heute werden elektrochemische Techniken vielfach bei der Leiterplattenherstellung verwendet [2]. Ein spezieller Teilaspekt des Gesamtverfahrens ist die Kontaktierung durch das Verkupfern von Bohrlöchern in der isolierenden Matrix, die Durchmesser von etwa  $20\text{ }\mu\text{m}$  und Aspektverhältnisse von bis zu fünf aufweisen. Zukünftig müssen Hohlräume mit wachsenden Aspektverhältnissen mit verschiedenen Materialien gefüllt werden, um dem Wunsch nach immer kleineren dreidimensionalen Strukturen bei der Verwirklichung neuer Technologien nachzukommen. Eine optimale Durchführung der galvanischen Abscheidung setzt ein detailliertes Verständnis für den Einfluss der verschiedenen Parameter auf alle Teilschritte des Gesamtprozesses voraus. Die dabei ablaufenden elektrochemischen Prozesse weisen eine gewisse Ähnlichkeit mit den Vorgängen an Mikro- oder Ultramikroelektroden auf, die sich aufgrund ihrer geringen Größe durch das Auftreten von hohen Stofftransportraten und geringen ohmschen Spannungsverlusten auszeichnen [11, 12].

Bevor jedoch neue Technologien zur Anwendung kommen, müssen neben den gewünschten positiven Eigenschaften auch unerwünschte Nebeneffekte wie Korrosionserscheinungen genau bekannt sein. Die Elektronikindustrie verwendet derzeit hauptsächlich Materialien, die wegen ihrer speziellen elektronischen, magnetischen oder optischen Eigenschaften und nicht aufgrund ihrer Korrosionsbeständigkeit ausgewählt wurden [13]. Dabei sind doch gerade sehr kleine Strukturen deutlich empfindlicher gegen korrosionsbedingtes Versagen als beispielsweise Autokarosserien, Brücken oder Rohrleitungen. Das Korrosionsverhalten aller Materialien und Strukturen wird durch ihre lokale Umgebung bestimmt, welche in erster Linie durch die Faktoren Temperatur, elektrisches Potential, Gehalt an Luftsauerstoff und -feuchtigkeit sowie an ionischen Verunreinigungen charakterisiert ist.

Im Falle von Kupfer besteht außer an den Korrosionsprozessen auch Interesse an den erzeugten Kupferoxidschichten, zum Beispiel in der Elektrokatalyse oder als aktives Material in Solarzellen [14, 15]. Außerdem beeinflussen sie elektrochemische Prozesse an Kupferelektroden und ziehen als eines der wenigen Systeme in der Fotochemie mit p-halbleitendem Charakter Aufmerksamkeit auf sich [16].

Aus den genannten Anforderungen an zukünftige Technologien leiten sich die Ziele dieser Arbeit ab, Kupfermikrostrukturen mit hohen Aspektverhältnissen herzustellen und ihre Korrosionseigenschaften in alkalischen Elektrolyten zu untersuchen.

Die Herstellung der Kupfernadeln erfolgt nach der im zweiten Kapitel näher beschriebenen Templatmethode. Diese umfasst die Erzeugung von Polycarbonattemplat nach der Ionenspurätztechnik und die sich anschließende potentiostatische Kupferabscheidung in den Templatporen. Obwohl es sich bei der Metallabscheidung in Templaten um ein häufig verwendetes sehr vielseitiges Verfahren handelt, ist über seinen Mechanismus bisher nur wenig bekannt. Ein Ziel dieser Arbeit besteht deshalb darin, den Abscheidungsprozess mit Hilfe systematischer Untersuchungen näher zu analysieren. Die benötigten theoretischen Grundlagen der Templatherstellung sowie der Metallabscheidung werden im zweiten und dritten Kapitel, die Ergebnisse der systematischen Untersuchungen im sechsten Kapitel vorgestellt.

Die Korrosionseigenschaften von Kupfermikrostrukturen durch die Aufnahme von zyklischen Voltammogrammen zu untersuchen, ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit. Ein besonderes Interesse besteht an der Frage, ob und, wenn ja, wie sich die Korrosionsprozesse an mikroskopischen Kupfernadeln von denen an makroskopischen Kupferproben unterscheiden. Da die Kupferoxidation in alkalischen Lösungen für das Verständnis der Korrosionsmechanismen von Bedeutung ist [17], werden die Untersuchungen in Natronlauge und in Boratpuffer durchgeführt. Das vierte Kapitel dieser Arbeit stellt zunächst verschiedene Methoden zur Untersuchung von Korrosionsprozessen vor und fasst dann kurz die Eigenschaften von Kupfer in alkalischen Elektrolyten zusammen. Die Ergebnisse der an Kupfernadeln und an makroskopischen Kupferproben durchgeführten Korrosionsuntersuchungen werden im siebten Kapitel vorgestellt und diskutiert.

Den Abschluss der Arbeit bildet eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.



Teil I

# Grundlagen





## Kapitel 2

# Templatherstellung

Dieses Kapitel stellt zunächst die Templatmethode und anschließend die zur Templatherstellung nach der Ionenspurätztechnik relevanten Grundlagen dar.

### 2.1 Die Templatmethode

Zur Herstellung von Mikro- und Nanostrukturen aus Kupfer wird im Rahmen dieser Arbeit die in Abb. 2.1 dargestellte Templatmethode verwendet. Als Ausgangsstoff eignen sich besonders gut Polymere, da sie im Gegensatz zu anorganischen Materialien, wie etwa Glimmer, nicht bruchempfindlich sind und sich deshalb auch als große Stücke noch gut handhaben und in Apparaturen einspannen lassen. Hier kommt Polycarbonatfolie zum Einsatz, die im ersten Schritt mit energiereichen schweren Ionen bestrahlt wird. Die dadurch entstandenen stochastisch verteilten latenten Ionenspuren lassen sich durch chemisches Ätzen zu zylindrischen Poren mit einheitlichen Durchmessern entwickeln.

Anschließend wird eine Seite des Templats mit einer dünnen Goldschicht besputtert und diese galvanostatisch mit Kupfer verstärkt, um die Poren auf einer Membranseite zu verschließen. In einem weiteren Schritt erfolgt das potentiostatische Füllen der Poren mit Kupfer, wobei der Metallboden als Kathode dient. Je nachdem, wann die Abscheidung gestoppt wird, befinden sich die Nadeln noch innerhalb der Poren oder haben bereits Kappen, welche die Templatoberfläche überwachsen. Um die entstandenen Strukturen im Elektronenmikroskop näher zu untersuchen, lässt sich das Templat durch Auflösen in Dichlormethan entfernen.

Die Templatmethode ist ein äußerst vielseitiges Verfahren, wobei ein großer Vorteil darin besteht, mikro- und nanometergroße Objekte mit einheitlichen Durchmessern und Längen herzustellen [18, 19].

Als Template können geätzte Ionenspurmembranen aus Polymeren, wie Polycarbonat, Polyimid oder Polyester, aber auch aus anorganischen Materialien, wie Glimmer oder Glas, eingesetzt werden. Die Porendurchmesser und -längen sowie die Porendichten lassen sich in weiten Grenzen kontrolliert variieren. Möglich sind Porendurchmesser von etwa 10 Nanometern bis einige Mikrometer, Porenlängen von wenigen bis zu einigen hundert Mikrometern [20] und Porendichten von einer Pore pro Folie [21] bis größer  $10^9$  Poren/cm<sup>2</sup>. Alternativ zu geätzten Ionenspurmembranen kann auch anodisches Aluminiumoxid als Templat verwendet werden, welches bei geeigneten Oxidationsbedingungen durch Selbstorganisation hexagonal

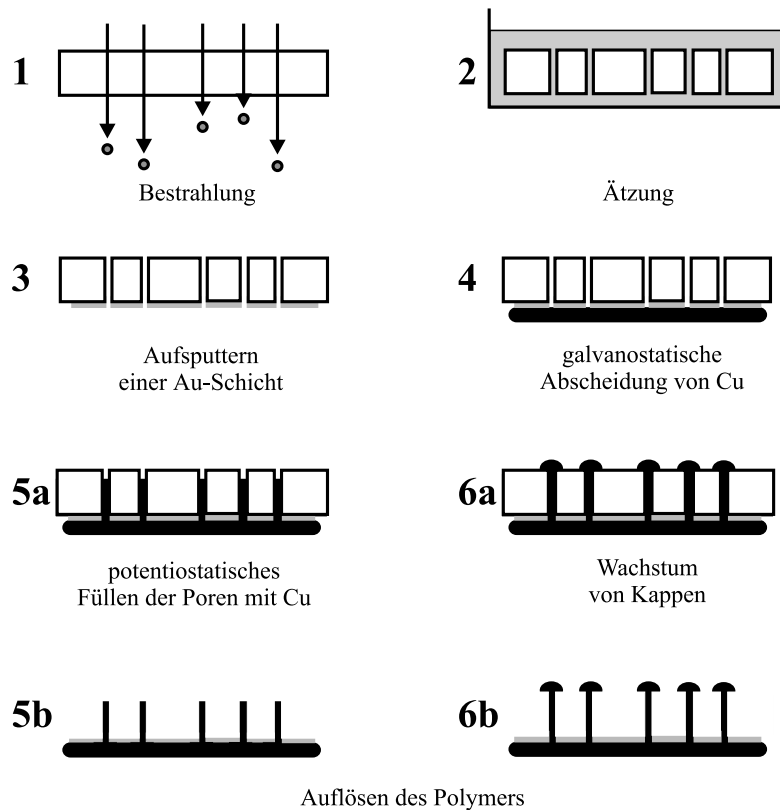


Abbildung 2.1: Die Templatmethode

angeordnete Poren ausbildet. Hier lassen sich Porendurchmesser zwischen 10 und 250 nm, Porenlängen größer  $100\ \mu\text{m}$  und Porendichten von  $10^{12}$  bis  $10^{15}$  Poren/ $\text{cm}^2$  erreichen [22]. Hauptnachteile dieses Materials sind seine Sprödhheit und die Beschränkung auf hohe Porendichten.

Durch die Abscheidung von Zink, Indium und Zinn in Glimmertemplaten demonstrierte 1970 Possin als Erster die Herstellung von Metalldrähtchen durch galvanisches Abformen von geätzten Teilchenspuren [23]. Seitdem wird die Templatmethode vielseitig zur physikalischen, chemischen und elektrochemischen Abscheidung von Nadeln und Röhren aus Metallen, Halbleitern, ionischen Verbindungen und Polymeren eingesetzt.

Metalle wie Kupfer [24], Silber [25], Gold [26], Platin [27], Nickel, Cobalt [28], Eisen [29] oder Cadmium [30], aber auch Metall-Legierungen [31] lassen sich elektrochemisch in Templaten abscheiden. Sogar die Herstellung von einkristallinen Nadeln ist möglich, was an Eisen [32], Kupfer [33] und Gold [34, 35] demonstriert wurde. Ebenso können ein magnetisches und ein nichtmagnetisches Metall, z. B. Cobalt und Kupfer, schichtenweise in den Poren abgeschieden werden, um Nadeln mit einem Riesenmagnetowiderstand herzustellen [36]. Mögliche Anwendungen der Metallnadeln ergeben sich als magnetische Speichermedien [37], Infrarotpolarisatoren [38] oder Mikroelektroden-Ensembles [39].

Des Weiteren können auch Metallröhren z. B. aus Silber, Gold oder Platin chemisch und elektrochemisch hergestellt werden [40, 41]. Die entstandenen Kompositmaterialien sind

optisch transparent [42] und weisen Anwendungspotenziale als größen- oder ladungsselektive Filtermembranen auf [43, 44].

Die Herstellung von Halbleiternadeln kann durch direkte elektrochemische Abscheidung [45] oder durch chemische Umwandlung von Metallnadeln [30] erfolgen. Ebenso ist die chemische und elektrochemische Abscheidung von Polymernadeln und -röhren in den Templateporen möglich, wobei ein besonderes Interesse an leitfähigen Polymeren besteht [46, 47]. Als Alternativen zur elektrochemischen Abscheidung können die Template durch chemische Abscheidung [48], Kristallisation [49] oder Einbringen einer Schmelze [50] gefüllt werden, sodass sich praktisch alle Materialien in solchen Poren abscheiden lassen.

## 2.2 Bildung latenter Ionenspuren

Werden Polymerfolien oder andere Festkörper-Targets mit schweren Ionen bestrahlt, so erfolgt beim Abbremsen der Ionen ein Übertrag der kinetischen Energie auf den Festkörper. Die dabei entstehenden Schädigungen sind diskret und nicht, wie etwa bei Gamma-, Röntgen- oder UV-Strahlung, homogen. Das heißt, jedem einzelnen Ion kann genau ein Schädigungsbereich, die so genannte latente Ionenspur, zugeordnet werden. Ausführliche Beschreibungen der Spurbildungsprozesse finden sich bei Fleischer et al. [51] oder bei Spohr [52].

### 2.2.1 Energieverlustprozesse

Der erste Schritt der Spurbildung ist ein Wechselwirkungsprozess zwischen dem Projektilion und einzelnen Elektronen und Atomen des Targets, wobei der wichtigste Parameter die Ionengeschwindigkeit ist. Beim Eindringen in den Festkörper verliert ein schnelles Ion zunächst einen Teil oder alle seine Elektronen. Mit abnehmender Projektilgeschwindigkeit werden die Elektronenschalen wieder aufgefüllt und die effektive Ionenladung  $z^*$  nimmt allmählich wieder ab.  $z^*$  ist also eine Funktion der Ionengeschwindigkeit. In diesem Zusammenhang wird normalerweise die Energie pro Kernbaustein, also die spezifische Energie, in Megaelektronenvolt pro Nukleon (MeV/u) angegeben. Verschiedene Ionen besitzen die gleiche Geschwindigkeit, wenn sie die gleiche spezifische Energie haben. Die Eindringtiefe hängt von Masse und Energie des schweren Ions und der Zusammensetzung und Dichte des Targets ab.

Die Energie  $d\mathcal{E}$ , die das Ion pro Wegstrecke  $dx$  an das Target abgibt, wird als Energieverlust ( $d\mathcal{E}/dx$ ) bezeichnet. Bei Ionen mit hohen Energien erfolgt die Energieabgabe quasi-kontinuierlich durch Wechselwirkungen zwischen dem Projektil und den Elektronen des Targets. Dieser Prozess wird elektronischer Energieverlust genannt. Das Ion beschreibt bei hohen Geschwindigkeiten eine praktisch lineare Flugbahn. Wenn es nur noch eine niedrige Energie besitzt, erfolgt das weitere Abbremsen durch Stöße des Projektilions mit den Atomkernen des Targetmaterials. Dies führt zu abrupten Energie- und Richtungsänderungen des Projektils. Der Vorgang wird als nuklearer Energieverlust bezeichnet [21]. Der gesamte Energieverlust lässt sich als Summe dieser beiden Anteile beschreiben:

$$\left(\frac{d\mathcal{E}}{dx}\right)_{total} = \left(\frac{d\mathcal{E}}{dx}\right)_{nuklear} + \left(\frac{d\mathcal{E}}{dx}\right)_{elektronisch} \quad (2.1)$$

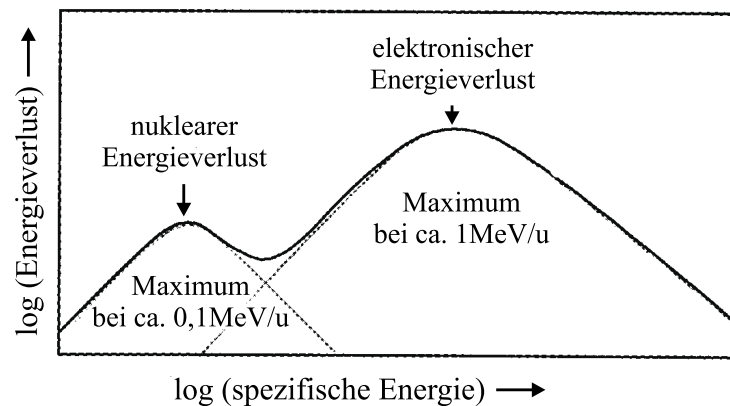


Abbildung 2.2: Qualitative Darstellung des Energieverlusts beim Eindringen eines Projektilions in einen Festkörper als Funktion der Ionenenergie, nach [52]

In Abb. 2.2 ist schematisch der Zusammenhang zwischen der Energie der Ionen und dem Energieverlust dargestellt. Bei der in dieser Arbeit verwendeten spezifischen Energie von ca. 11 MeV/u spielt der nukleare Energieverlust keine Rolle, solange die Ionen nicht im Target stecken bleiben.

### 2.2.2 Modelle der Spurentstehung

Schwere Ionen erzeugen im Target durch Ionisation entlang ihrer Flugbahn freie Elektronen. Es werden sowohl Auger-Elektronen der angeregten Projektilionen und Targetatome, als auch  $\delta$ -Elektronen, die durch Wechselwirkungen der Projektilen mit Elektronen des Targets entstanden sind, freigesetzt. Es folgt eine elektronische Stoßkaskade, die sich senkrecht zur Ionenflugbahn in das Targetmaterial erstreckt. Je schneller die Projektilionen sind, umso langsamer fällt die deponierte Energiedosis als Funktion des Abstandes von der Ionenflugbahn ab. Die maximale Reichweite dieser  $\delta$ -Elektronen kann bis zu einigen Mikrometern betragen [53].

Bei latenten Ionenspuren handelt es sich um Bereiche, in denen die Struktur des Festkörpers gestört ist. In vielen kristallinen Materialien, wie z. B. Germaniumsulfid und Glimmer, sind die latenten Spuren amorphe Bereiche, die mit Hilfe eines Transmissions-Elektronen-Mikroskops abgebildet werden können [54, 55].

Es bleibt die Frage, wie die Energie von den Elektronenkaskaden auf das atomare Gefüge des Festkörpers übertragen wird. Zwei mögliche Mechanismen, die zu Stoßkaskaden und schließlich zu latenten Ionenspuren führen, werden im Folgenden kurz vorgestellt.

**Coulomb Explosion:** Im Coulomb-Explosion-Modell lässt sich die Spurentstehung wie folgt beschreiben [56]. Auf Grund der primären Ionisation im Target bleiben entlang der Ionenflugbahn die positiv geladenen Atomrümpfe zurück. In Isolatoren ist die Rückkehr der Elektronen erschwert, wenn nicht sogar unmöglich. Die entstandene positiv geladene Ionenwolke „explodiert“ als Folge der elektrostatischen Abstoßung und löst eine atomare Stoßkaskade aus. Zurück bleibt eine große Anzahl von Zwischengitteratomen und Leerstellen.

**Thermal Spike:** Im Thermal-Spike-Modell wird angenommen, dass die vom schweren Ion übertragene Energie zu einer lokalen Temperaturerhöhung in einem kleinen Volumenelement entlang der Ionenflugbahn führt [57, 58, 59]. Der Prozess wird in zwei Schritte unterteilt. Zunächst wird Energie vom Projektilion auf die Targetelektronen übertragen, was durch Elektron–Elektron–Wechselwirkungen zu einem Aufheizen des Elektronensystems führt. Dann wird die Wärmeenergie von den heißen Elektronen auf das kalte Atomgitter übertragen. Dies führt zu einem lokalen Aufschmelzen entlang der Ionenbahn. Im folgenden schnellen Abkühlprozess werden die entstandenen Defekte entlang der Flugbahn eingefroren. Das Modell versucht also aus den thermodynamischen Eigenschaften des Targetmaterials Rückschlüsse auf die Spurbildung zu ziehen.

## 2.3 Ätzung latenter Ionenspuren

Bei latenten Ionenspuren handelt es sich um Bereiche mit erhöhter chemischer Reaktivität, die durch chemisches Ätzen zu Poren entwickelt werden können. Die Voraussetzung für eine kontinuierliche Ätzbarkeit der Ionenspur ist das Vorhandensein einer Defektdichte, die einen bestimmten Wert überschreitet. Unterhalb dieser Schwelle sind die Defekte diskret auf einer atomaren Skala. Die Ätzbarkeitsschwelle ist abhängig vom Targetmaterial, der Ionenart, der Ionenenergie und der Selektivität der Ätzlösung [60]. Die Ionenspur kann durch Behandlung mit UV-Licht oder Sauerstoff für die Ätzung sensibilisiert oder durch Temperaturerhöhung ausgeheilt werden [52].

Die Geometrie der geätzten Ionenspur wird im Wesentlichen durch zwei voneinander unabhängige Prozesse bestimmt, vgl. Abb. 2.3. Zum einen durch die gerichtete Ätzung entlang der latenten Ionenspur mit der Ätzrate  $v_s$  und zum anderen durch den gleichmäßigen Abtrag des ungeschädigten Bulkmaterials mit der Geschwindigkeit  $v_b$ . Das Verhältnis von Spurätzrate  $v_s$  zur Bulkätzrate  $v_b$  wird als Selektivität  $S$  bezeichnet.

$$S = \frac{v_s}{v_b} \quad (2.2)$$

Es gibt jedoch noch weitere Faktoren, die den Ätzprozess beeinflussen. Die Hauptparameter bei der Ionenspurätzung sind [52]:

1. das verwendete Targetmaterial und das Ätzmedium. Das Material sollte so homogen wie möglich sein und die Ätzlösung sollte das unbestrahlte Material entweder leicht auflösen oder es schwach anätzen.
2. die Defektdichte in der chemisch aktivierten Zone entlang der Ionenflugbahn.
3. die Reaktionsgeschwindigkeit an der Grenzschicht zwischen Feststoff und Ätzmedium, welche hauptsächlich durch die Temperatur und die Konzentration der Ätzlösung bestimmt wird.
4. der Abtransport der Reaktionsprodukte durch Diffusion und Konvektion. Konvektion ist praktisch unmöglich in der Spur, aber sehr effektiv auf der Materialoberfläche.

Spurätzung ist ein chemischer Prozess, der durch die unabhängigen Parameter Temperatur, Konzentration und chemische Reaktivität der einzelnen Komponenten bestimmt wird.

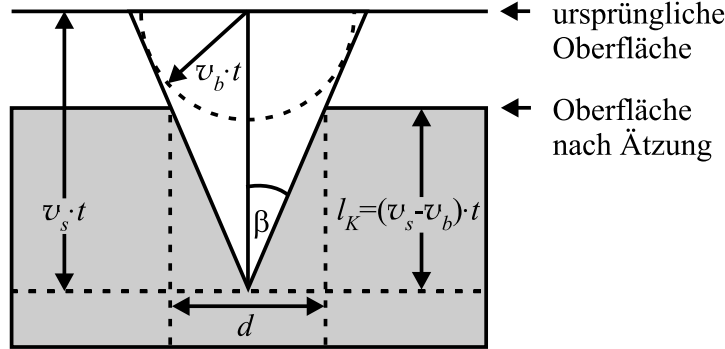


Abbildung 2.3: Geometrie einer geätzten Ionenspur bei senkrechtem Ioneneinfall in isotropem Material. Der Quotient aus Spürätzrate  $v_s$  und Bulkätzrate  $v_b$  bestimmt den Öffnungswinkel des Ätzkegels. Der resultierende Ätzkegel hat die Länge  $l_K$  und den Durchmesser  $d$ .

Das Auffinden eines geeigneten Ätzmediums erfolgt in der Regel empirisch. Anschließend wird versucht, die Selektivität, die Oberflächenaktivität und die Viskosität der Ätzlösung zu optimieren, vgl. [51].

Es muss ein Ätzmedium gefunden werden, das die latente Ionenspur bevorzugt und das unbestrahlte Bulkmaterial kaum angreift. Ein Aufquellen des Materials sollte verhindert werden. Die Benetzbarkeit kann durch oberflächenaktive Chemikalien wie Alkohole oder Detergenzien verbessert werden. Die Viskosität der Ätzlösung sollte gering sein, um einen effektiven Abtransport der Reaktionsprodukte von der Materialoberfläche in die Ätzlösung zu gewährleisten. Dies kann durch Verdünnen des Ätzmediums oder durch Temperaturerhöhung erfolgen.

### 2.3.1 Porengeometrie

Im einfachsten Modell zur Beschreibung der Porengeometrie wird angenommen, dass sowohl die Spürätzrate als auch die Bulkätzrate während der Ätzung konstant bleiben. Diese Annahme ist gerechtfertigt, wenn das Ion das Material mit einer nicht allzu kleinen Restenergie verlässt und sich der Energieverlust ( $d\mathcal{E}/dx$ ) innerhalb der Probe nur wenig geändert hat. In Abb. 2.3 sind die Verhältnisse für eine latente Ionenspur senkrecht zur Materialoberfläche dargestellt.

Die Ätzung entlang der Ionenspur erfolgt linear, wobei gleichzeitig ein Abtrag des ungeschädigten Materials stattfindet. Die Tiefe des Ätzkegels  $l_K$  wird also sowohl durch die Spürätzrate  $v_s$  als auch durch die Bulkätzrate  $v_b$  bestimmt.

$$l_K = (v_s - v_b) \cdot t \quad (2.3)$$

Innerhalb der Pore wird das Material mit der Ätzrate  $v_b$  weiter abgetragen, sodass der Halbwinkel des Ätzkegels  $\beta$  gegeben ist durch:

$$\sin \beta = \frac{v_b \cdot t}{v_s \cdot t} = \frac{v_b}{v_s} = \frac{1}{S} \quad (2.4)$$

Das heißt, je größer die Selektivität während der Ätzung ist, desto besser wird eine zylindrische Porengeometrie angenähert. Beispielsweise beträgt die Selektivität etwa  $10^3$  für die Ätzung von Polycarbonat in konzentrierter Natronlauge [21], was einem Halbwinkel  $\beta$  von  $0,06^\circ$  entspricht.

Der Durchmesser der Pore kann aus geometrischen Überlegungen abgeleitet werden.

$$\tan \beta = \frac{d}{2 \cdot l_K} \quad (2.5)$$

Durch Einsetzen von Gl. 2.3 ergibt sich

$$\tan \beta = \frac{d}{2 \cdot (v_s - v_b) \cdot t}. \quad (2.6)$$

Aus Abb. 2.3 ist ersichtlich, dass gilt:

$$\tan \beta = \frac{\sin \beta}{\cos \beta} = \frac{v_b}{v_s} \cdot \frac{v_s \cdot t}{t \cdot \sqrt{v_s^2 - v_b^2}} = \frac{v_b}{\sqrt{v_s^2 - v_b^2}} \quad (2.7)$$

Nach Gleichsetzen von Gl. 2.6 und Gl. 2.7 und Auflösen nach  $d$  wird folgender Ausdruck erhalten:

$$d = 2 \cdot v_b \cdot t \cdot \sqrt{\frac{v_s - v_b}{v_s + v_b}} \quad (2.8)$$

Wenn also die beiden Ätzraten und die Ätzdauer bekannt sind, lässt sich die Geometrie der Pore berechnen.

Ätzkegel mit einem kreisförmigen Querschnitt werden nur in isotropen Materialien wie z. B. Polymeren erzeugt. Bei Kristallen besteht eine Richtungsabhängigkeit der Bulkätzrate  $v_b$ , sodass eine Vielzahl von Porengeometrien möglich ist. So zeigt z. B. Glimmer nach Ätzung in Flusssäure rhombische Ätzfiguren [21].

## 2.4 Überlappung und mittlerer Abstand stochastisch verteilter Poren

Es besteht die Möglichkeit, die Parameter bei der Herstellung der geätzten Ionenspurnmembran, die später als Templat verwendet wird, genau zu kontrollieren. Die Anzahl der Poren wird bei der Bestrahlung durch die Fluenz (d. h. Anzahl der Ionen pro  $\text{cm}^2$ ) festgelegt. Die Porengeometrie und der Porendurchmesser werden durch die Wahl der Ätzbedingungen und die Ätzdauer bestimmt. Die nominale Porosität  $P$  der Membran ergibt sich aus dem Verhältnis der Porenfläche  $A_{\text{Poren}}$  zur Gesamtfläche  $A_{\text{ges}}$ :

$$P = \frac{A_{Poren}}{A_{ges}} \quad (2.9)$$

Die Porenfläche lässt sich für runde, nicht überlappende Poren aus dem Porendurchmesser  $d$  und der Fluenz  $f$  nach

$$A_{Poren} = \pi \left( \frac{d}{2} \right)^2 \cdot f \cdot A_{ges} \quad (2.10)$$

berechnen, sodass für die Porosität gilt:

$$P = \pi \left( \frac{d}{2} \right)^2 \cdot f \quad (2.11)$$

Während bei geordneten Mustern die Überlappung von Poren bei einer bestimmten Fluenz schlagartig einsetzt, beginnt dieser Vorgang bei stochastisch verteilten Poren langsam bereits bei geringen Fluenzen. Es stellt sich also die Frage nach der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Mehrfachporen. In diesem Zusammenhang ist die effektive Porosität  $P_{eff}$  von Interesse, die sich nach Riedel und Spohr [61] für eine zweidimensionale stochastische Anordnung gleicher Poren aus der nominalen Porosität  $P$  berechnen lässt:

$$P_{eff} = 1 - e^{-P} \quad (2.12)$$

Ebenso lässt sich die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Einzel- und Doppellöchern bestimmen [52]. Mit zunehmender Porosität tritt schnell eine Zunahme an Vielfachlöchern auf. Wird die Porosität zu groß, so überlappen sich benachbarte Poren und die Polymermembran ist mechanisch nicht mehr stabil.

Ebenfalls von Interesse ist der mittlere Abstand  $d_{cc}$  (Mitte zu Mitte) stochastisch verteilter Ionenspuren. Er lässt sich aus der Verteilungsfunktion für nächste Nachbarn ableiten und wie folgt aus der Fluenz  $f$  berechnen [62]:

$$d_{cc} = \frac{1}{2 \cdot \sqrt{f}} \quad (2.13)$$



## Kapitel 3

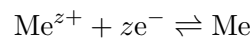
# Elektrochemische Abscheidung

Im folgenden Abschnitt werden zunächst die zum Verständnis der Metallabscheidung relevanten elektrochemischen Grundlagen kurz zusammengefasst. Anschließend wird näher auf die kinetischen Prozesse an Metallionen–Elektroden und besonders auf die Diffusionsvorgänge an Mikroelektroden eingegangen.

### 3.1 Grundlagen der elektrochemischen Metallabscheidung

Die Abscheidung der Metallionen soll auf einer Elektrode aus dem gleichen Metall erfolgen. Vor dem Füllen der Poren muss also auf eine Seite des Templats eine Metallelektrode aufgebracht werden. Diese dient gleichzeitig dem einseitigen Verschluss der Poren, was eine der Voraussetzungen für ein gleichmäßiges Füllen aller Poren in der Membran ist.

Vor dem Beginn des Abscheidungsprozesses stellt sich an der Metallionen–Elektrode ein Gleichgewichtspotential ein, wenn zwischen den Metallionen im Elektrolyten und der Metallelektrode Gleichgewicht herrscht. Metallauflösung und Abscheidung laufen dann gleich schnell ab, sodass kein Strom durch den äußeren Stromkreis fließt. Es handelt sich damit um ein dynamisches Gleichgewicht. Die allgemeine Reaktionsgleichung für die Metallabscheidung lautet:



Die Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials von der Metallionen–Aktivität im Elektrolyten wird durch die Nernstsche Gleichung

$$E^0 = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}} \quad (3.1)$$

beschrieben, mit  $E^\ominus$ : Standardpotential,  $R$ : ideale Gaskonstante,  $T$ : absolute Temperatur,  $z$ : Zahl der umgesetzten Elektronen,  $F$ : Faraday–Konstante,  $a_{\text{Me}^{z+}}$ : Aktivität der Metallionen im Elektrolyten und  $a_{\text{Me}}$ : Aktivität des Elektrodenmetalls. Wird ein reines Metall, also keine Legierung, als Elektrode verwendet, so gilt  $a_{\text{Me}} = 1$ . Außerdem wird in den meisten praktischen Fällen für Ionen statt der Aktivität die Konzentration  $c$  verwendet. Zur Messung

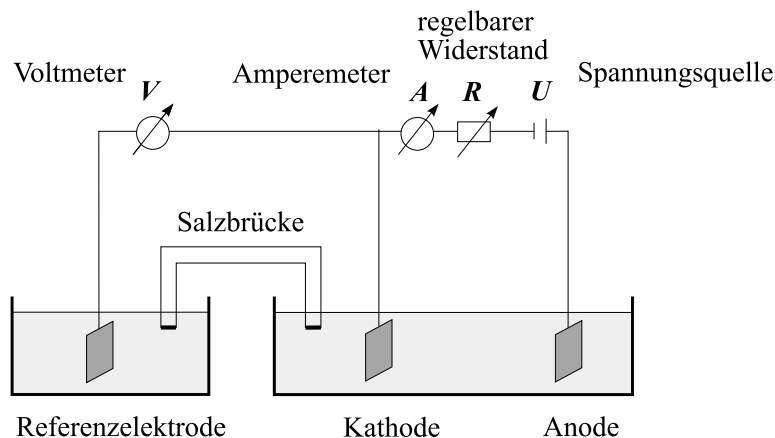


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Dreielektrodenanordnung

des Gleichgewichtspotentials wird eine zweite Elektrode benötigt, die ihr bekanntes Gleichgewichtspotential möglichst schnell und reproduzierbar einstellt.

Sollen die elektrochemischen Vorgänge bei der Metallabscheidung näher untersucht werden, so wird in der Regel eine Dreielektrodenanordnung verwendet, vgl. Abb. 3.1. An der Kathode findet die Abscheidung und an der Anode eine Gegenreaktion, z. B. eine Metallauflösung, statt. Strom fließt nur zwischen diesen beiden Elektroden, die Messung des Potentials an der Kathode erfolgt stromlos über ein hochohmiges Voltmeter relativ zur Referenzelektrode. So wird nur die Überspannung  $\eta = E - E^0$  an der Kathode registriert. Im Gegensatz dazu lassen sich bei Potentialmessungen zwischen Anode und Kathode nur die Überspannungen, die an beiden Elektroden auftreten, gemeinsam messen. Fehler bei der Potentialmessung gegen eine Referenzelektrode treten durch den zusätzlichen ohmschen Spannungsabfall im Elektrolyten zwischen dem Ende der Salzbrücke und der Kathode auf. Dieser Fehler lässt sich minimieren, indem dieses Ende der Elektrolytbrücke zu einer Spitze ausgeformt ist, die erst unmittelbar vor der Elektrode endet. Eine solche Salzbrücke wird Haber-Luggin-Kapillare genannt.

Es gibt zwei Möglichkeiten eine elektrochemische Abscheidung durchzuführen, entweder galvanostatisch oder potentiostatisch. Beim *galvanostatischen Verfahren* fließt ein konstanter Strom zwischen Kathode und Anode, während das Potential der Kathode, bezogen auf eine Referenzelektrode, als Funktion der Zeit gemessen wird. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass sich nach einiger Zeit die ablaufende elektrochemische Reaktion ändern kann. Ist der Elektrolyt direkt vor der Elektrode an Metallionen verarmt, so findet keine Metallabscheidung, sondern eine andere Reaktion, in der Regel eine Wasserstoffentwicklung, statt. Dies lässt sich an einer sprunghaften Potentialänderung erkennen. Von Vorteil ist, dass während des gesamten Prozesses die Abscheidungsgeschwindigkeit konstant bleibt.

Bei der *potentiostatischen Abscheidung* wird mit Hilfe eines Potentiostaten die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Referenzelektrode vorgegeben. Das Gerät regelt die Spannung ein, indem es einen Strom zwischen Kathode und Anode fließen lässt und die so erhaltene Potentialdifferenz mit der eingestellten Soll-Spannung vergleicht, bis die Werte übereinstimmen.

Der Abgleich zwischen Ist- und Soll-Spannung erfolgt in Sekundenbruchteilen (ca.  $10^{-5}$  sec). In diesem Fall ist über die angelegte Spannung genau definiert, welche elektrochemische Reaktion ablaufen kann. Hier wird in der Regel der fließende Strom nicht konstant sein, sodass sich die Abscheidungs geschwindigkeit mit der Zeit ändert.

In beiden Fällen gilt das Faradaysche Gesetz, nach dem die pro Zeit  $t$  abgeschiedene Masse  $m$  proportional dem Strom  $i$  ist;  $M$  ist die Molmasse.

$$m = \frac{M}{zF} \cdot \int_0^t i \cdot dt \quad (3.2)$$

Eine ausführliche Beschreibung der hier kurz vorgestellten Zusammenhänge findet sich in Lehrbüchern über Grundlagen der Elektrochemie, wie z. B. in [63, 64].

## 3.2 Elektrochemische Kinetik

Wichtige Aufgaben der elektrochemischen Kinetik sind nach Vetter [65] die Ermittlung der Geschwindigkeit von Elektrodenreaktionen und die Aufklärung der nacheinander ablaufenden Teilreaktionen, die zusammen die analytisch bestimmbare Elektroden-Bruttoreaktion ergeben. Zur Lösung dieser beiden zentralen Fragen ist es notwendig, die Abhängigkeit des Stromes von einigen Parametern, insbesondere vom Elektrodenpotential und den Konzentrationen der beteiligten Stoffe, zu kennen.

Wie auch in der Reaktionskinetik, wird in der Elektrodenkinetik die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs durch den langsamsten Teilschritt bestimmt. Nach ihm richten sich Art und Größe der beobachteten Überspannung. Es gibt vier mögliche Arten der Reaktionshemmung an einer Elektrode. Dementsprechend lässt sich die Gesamtüberspannung nach Abzug von eventuell mitgemessenen ohmschen Spannungsabfällen, vgl. Abschnitt 3.1, in *Durchtritts-*, *Diffusions-*, *Reaktions-* und *Kristallisationsüberspannung* unterteilen.

Die Elektroden-Bruttoreaktion setzt sich im Allgemeinen aus einer Folge von mehreren Teilreaktionen zusammen, wobei mindestens eine der Durchtritt einer geladenen Spezies (Elektron oder Ion) durch die elektrolytische Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt ist. Die Geschwindigkeit dieser so genannten *Durchtrittsreaktion* ist von der Potentialdifferenz über die Doppelschicht abhängig.

Im Gegensatz dazu hängt die Geschwindigkeit einer *chemischen Reaktion* nicht vom Potential, sondern nur von den vorliegenden Konzentrationen ab. Die Reaktion kann sowohl homogen im Elektrolyten als auch heterogen an der Elektrodenoberfläche ablaufen.

Im Falle von Metallionen-Elektroden tritt noch eine weitere Teilreaktion auf, die *Kristallisationsreaktion*. Die in der Durchtrittsreaktion auf der Elektrode abgeschiedenen ad-Atome müssen in das Kristallgitter eingebaut werden. Entsprechend erfolgt bei der Gegenreaktion ein Ausbau aus dem Gitter unter Bildung von ad-Atomen.

Neben diesen drei Teilreaktionen muss auch der Transport der Ionen aus der Lösung zur Elektrode, bzw. der Abtransport der gebildeten Produkte in die Lösung, berücksichtigt werden. An der Elektrode kommt es zu einer Verarmung an Reaktanden, bzw. zu einer Anreicherung an Produkten. Der so entstandene Konzentrationsgradient (präziser Aktivitätsgradient) ist die Ursache für das Auftreten von *Diffusion*. Ebenso kann Stofftransport durch

*Konvektion* (z. B. durch Rühren) oder durch *Migration*, also durch die Wanderung von Ionen im elektrischen Feld, erfolgen.

Im Folgenden sollen die vier verschiedenen Überspannungsarten und die jeweils resultierenden mathematischen Zusammenhänge kurz vorgestellt werden. Eine genaue Darstellung der Zusammenhänge, die Herleitung der Gleichungen und Beispiele aus der Praxis finden sich z. B. bei Vetter [65].

### 3.2.1 Durchtrittsüberspannung

#### 3.2.1.1 Durchtrittsüberspannung an Redoxelektroden

Eine Durchtrittsüberspannung  $\eta_D$  wird dann beobachtet, wenn der Durchtritt der Ladungsträger durch die elektrolytische Doppelschicht der langsamste Schritt der Gesamtreaktion ist. Wird eine Redoxelektrode betrachtet, so treten Elektronen an einer inerten Elektrode durch die Phasengrenze. Die allgemeine Reaktionsgleichung für diesen Fall lautet:



$S_{\text{ox}}$  ist die oxidierte und  $S_{\text{red}}$  die reduzierte Substanz. Als Beispiel sei die Reaktion  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  genannt. Von links nach rechts gelesen handelt es sich um eine kathodische Reduktion mit der stets negativen Teilstromdichte  $j_k$ . Wird die Gleichung von rechts nach links gelesen, so ist es eine anodische Oxidation mit der positiven Teilstromdichte  $j_a$ . Die messbare Gesamtstromdichte  $j$  ergibt sich durch Addition der beiden Teilstromdichten zu

$$j = j_a + j_k. \quad (3.4)$$

Mit steigendem Elektrodenpotential wird die anodische Teilstromdichte  $j_a$  größer und der Betrag von  $j_k$  kleiner. Bei einem fallenden Elektrodenpotential sind die Verhältnisse genau umgekehrt. Am Gleichgewichtspotential ist die Gesamtstromdichte null, d. h. die Beträge der beiden Teilstromdichten sind genau gleich groß.  $j_0$  wird Austauschstromdichte genannt.

$$j_0 = j_a = |j_k| \quad (3.5)$$

Die Abhängigkeit der Gesamtstromdichte  $j$  von der Durchtrittsüberspannung  $\eta_D$  wird durch die bekannte Butler–Volmer–Gleichung beschrieben:

$$j = j_a + j_k = j_0 \left\{ \exp \left( \frac{\alpha z F}{RT} \eta_D \right) - \exp \left( -\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \eta_D \right) \right\} \quad (3.6)$$

$\alpha$  ist der vom Potential unabhängige Durchtrittsfaktor, der Werte zwischen null und eins annehmen kann. Die Durchtrittswertigkeit  $z$  ist eins für eine Redoxelektrode, da sich die Substanzen  $S_{\text{ox}}$  und  $S_{\text{red}}$  genau um ein Elektron unterscheiden, vgl. Gl. 3.3.

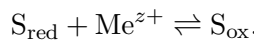
Für die Austauschstromdichte an einer Redoxelektrode gelten folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} j_0 &= k_a \cdot c_{red} \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} E^0\right) \\ &= k_k \cdot c_{ox} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} E^0\right) \end{aligned} \quad (3.7)$$

$k_a$  und  $k_k$  sind die Geschwindigkeitskonstanten der anodischen bzw. kathodischen Teilreaktion. In ihnen enthalten ist die jeweilige Aktivierungsenergie beim Bezugspotential und eine Größe für die Elektronenaufnahmebereitschaft des Elektrodenmetalls.  $c_{red}$  und  $c_{ox}$  sind die Konzentrationen der reduzierten bzw. der oxidierten Spezies.  $z$  muss auch hier den Wert eins haben.  $E^0$  ist das Gleichgewichtspotential der Elektrode und bezieht sich auf die verwendete Bezugselektrode.

### 3.2.1.2 Durchtrittsüberspannung an Metallionen–Elektroden

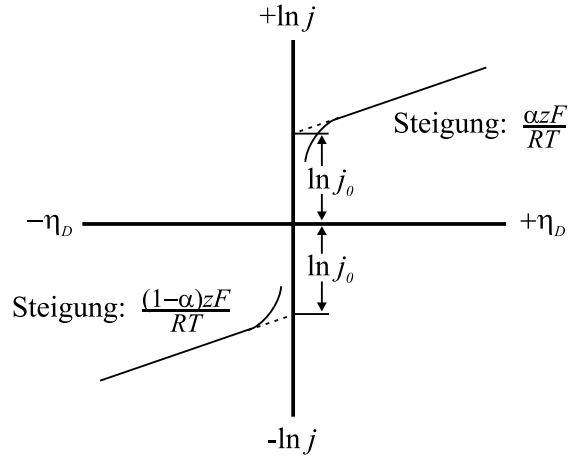
Handelt es sich, statt um eine Redoxelektrode, um eine Metallionen–Elektrode, so treten nicht Elektronen, sondern Metallionen durch die Phasengrenze hindurch [65]. In der kathodischen Teilreaktion treten Metallionen unter Auflösung ihrer Bindung an den Elektrolyten durch die elektrolytische Doppelschicht und gehen eine neue Bindung an das Metall ein. Anodische Gegenreaktion ist die Auflösung des Metalls. Die Bindung des Metallions an den Elektrolyten kann durch Komplexbildung oder Solvatation erfolgen. Im Elektrolyten muss also ein Komplexbildner  $S_{red}$  vorliegen, an den das Metallion unter Bildung von  $S_{ox}$  gebunden wird. Bei  $S_{red}$  kann es sich im einfachsten Fall um Wassermoleküle handeln.  $S_{ox}$  ist dann ein mehr oder weniger vollständig hydratisiertes Metallion. Die allgemeine Reaktionsgleichung für die Metallionen–Elektrode lautet



Es soll der letzte Bindungszustand  $S_M$  des Metallions auf der Metallseite betrachtet werden. Das Metallion geht nicht von einem ungestörten Gitterplatz aus in Lösung oder scheidet sich auf einem solchen ab. Vielmehr stellen ad–Atome den letzten bzw. ersten Bindungszustand der Metallionen an das Metall dar. Dabei handelt es sich um weniger stabil gebundene Metallionenzustände, wie Halbkristalllagen oder Einzelionen an Stufen oder auf einer ansonsten vollständigen Netzebene.

Auch für diesen Fall lässt sich die Butler–Volmer–Gleichung 3.6 herleiten. Die einzigen Unterschiede sind, dass die Durchtrittswertigkeit  $z$  hier auch von eins verschiedene Werte annehmen kann und dass in der anodisch formulierten Gleichung für die Austauschstromdichte (vgl. Gl. 3.7) zusätzlich die Oberflächenkonzentration an ad–Atomen  $c_M$  zu berücksichtigen ist:

$$j_0 = k_a \cdot c_M \cdot c_{red} \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} E^0\right) \quad (3.8)$$

Abbildung 3.2: Tafel–Geraden, dargestellt für  $\alpha = 0,5$ 

### 3.2.1.3 Die Tafel–Gleichung

Für große anodische oder kathodische Überspannungen ( $|\eta_D| \gg RT/zF$ ) kann in Gl. 3.6 jeweils die Gegenreaktion vernachlässigt werden, sodass sich für die anodische und kathodische Teilreaktion Folgendes ergibt:

$$\text{anodisch : } j = j_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_D\right) \quad (3.9)$$

$$\text{kathodisch : } j = -j_0 \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_D\right) \quad (3.10)$$

Daraus folgen durch Logarithmieren die Tafel–Gleichungen:

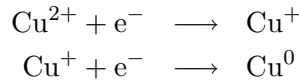
$$\text{anodisch : } \ln j = \ln j_0 + \frac{\alpha z F}{RT} \eta_D \quad (3.11)$$

$$\text{kathodisch : } \ln |j| = \ln j_0 + \frac{(1-\alpha) z F}{RT} |\eta_D| \quad (3.12)$$

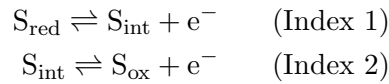
Eine Auftragung der Überspannung  $\eta_D$  gegen den natürlichen Logarithmus der Stromdichte  $\ln j$  ergibt für große Beträge der Überspannung Geraden, die sogenannten Tafel–Geraden, vgl. Abb. 3.2. Das Vorliegen von Tafel–Geraden dient bei Beachtung des Wertes für den Durchtrittsfaktor  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ) als Kriterium für das Vorliegen einer Durchtrittsüberspannung. Die Verlängerung dieser Geraden bis zum Gleichgewichtspotential  $\eta_D = 0$  ergibt für den anodischen und den kathodischen Ast den gleichen Wert für die Austauschstromdichte  $j_0$ . Aus der Steigung lässt sich der Wert für den Durchtrittsfaktor  $\alpha$  ermitteln.

### 3.2.1.4 Durchtrittsüberspannung bei zwei verschiedenen nacheinander ablaufenden Durchtrittsreaktionen

Findet laut der Brutto-Reaktionsgleichung ein Ladungsaustausch von mehr als  $z = 1$  statt, so wird der Durchtritt der Ladungen nur dann in einem Schritt erfolgen, wenn es sich um ein Metallion handelt, für das niedrige ionale Zustände nicht stabil sind [63]. Bei einigen Metallionen-Elektroden erfolgt die Entladung dagegen in mehreren hintereinander folgenden Schritten. Ein Beispiel für Letzteres ist die Reduktion von Kupfer [63]:



Ein Nacheinander der Entladungsschritte muss für  $z > 1$  immer in Betracht gezogen werden. Handelt es sich wie im obigen Beispiel um zwei verschiedene Durchtrittsschritte, sind zwei Austauschstromdichten  $j_{0,1}$  und  $j_{0,2}$  und zwei Durchtrittsfaktoren  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  zu berücksichtigen. Allgemein lauten die zwei Teilreaktionen:



Bei der Herleitung der Gleichung für die Durchtritts-Strom-Spannungskurve einer Zweifachelektrode werden zwei Voraussetzungen gemacht: Erstens wird ein stationärer Stromfluss angenommen, d. h.  $j_1 = j_2 = \frac{1}{2} \cdot j$ , und zweitens soll kein Abtransport des gebildeten Zwischenproduktes in die Lösung erfolgen. Es wird sämtliches in Teilschritt 1 gebildetes  $\text{S}_{\text{int}}$  in Teilschritt 2 umgesetzt. Es resultiert folgende Gleichung:

$$j = \frac{2 \cdot j_{0,1} \cdot j_{0,2} \left\{ \exp \left[ \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)F\eta_D}{RT} \right] - \exp \left[ -\frac{(2 - \alpha_1 - \alpha_2)F\eta_D}{RT} \right] \right\}}{j_{0,2} \cdot \exp \left[ \frac{\alpha_2 F \eta_D}{RT} \right] + j_{0,1} \cdot \exp \left[ -\frac{(1 - \alpha_1)F\eta_D}{RT} \right]} \quad (3.13)$$

Bei hohen anodischen und kathodischen Überspannungen ( $|\eta_D| \gg RT/F$ ) kann in Gl. 3.13 jeweils einer der beiden Terme in Zähler und Nenner vernachlässigt werden:

$$\text{anodisch :} \quad j = 2 \cdot j_{0,1} \cdot \exp \left[ \frac{\alpha_1 F}{RT} \eta_D \right] \quad (3.14)$$

$$\ln j = \ln(2 \cdot j_{0,1}) + \frac{\alpha_1 F}{RT} \eta_D \quad (3.15)$$

$$\text{kathodisch :} \quad j = -2 \cdot j_{0,2} \cdot \exp \left[ -\frac{(1 - \alpha_2)F}{RT} \eta_D \right] \quad (3.16)$$

$$\ln |j| = \ln(2 \cdot j_{0,2}) + \frac{(1 - \alpha_2)F}{RT} |\eta_D| \quad (3.17)$$

Es werden in diesem Fall Tafel-Geraden erhalten, deren Extrapolation auf  $\eta_D = 0$  für den anodischen und den kathodischen Ast auf zwei verschiedene Austauschstromdichten führt. Diese

Tatsache kann als Hinweis für das Vorliegen von mehreren hintereinander ablaufenden Durchtrittsreaktionen gewertet werden. Als weiteres Kriterium kann die Summe aus anodischem und kathodischem Durchtrittsfaktor,  $\alpha_a = \alpha_1$  und  $\alpha_k = (1 - \alpha_2)$ , betrachtet werden. Beim Vorliegen einer Zweifachelektrode werden sich  $\alpha_a$  und  $\alpha_k$  nicht zwingend zu eins addieren, da sie zu unterschiedlichen Durchtrittsreaktionen (Teilschritt 1 bzw. 2) gehören.

### 3.2.2 Diffusionsüberspannung und Transportvorgänge

Der Stofftransport in Lösung erfolgt entweder entlang des elektrochemischen Potentialgradienten, d. h. durch Diffusion und Migration, oder durch Konvektion [64]. Allgemein wird die Gesamtflussdichte  $J_i$  der Stoffe  $i$  durch die Nernst–Planck–Gleichung beschrieben und setzt sich aus drei Termen zusammen:

$$J_i = J_{i,d} + J_{i,m} + J_{i,k} = -D_i \cdot \nabla c_i - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \cdot \nabla \phi + c_i \cdot v \quad (3.18)$$

Der erste Term beschreibt den Stofftransport durch Diffusion, der zweite den durch Migration und der dritte den durch Konvektion.  $\phi$  ist das elektrische Potential. Die Lösung bewegt sich mit der Geschwindigkeit  $v$ . Handelt es sich beim Stoff  $i$  um eine geladene Spezies, so entspricht die Flussdichte  $J_i$  einer Stromdichte  $j_i$ :

$$j_i = z_i F J_i \quad (3.19)$$

Im Folgenden soll die Migration und anschließend die Diffusion bei *potentiostatischer* Versuchsdurchführung für verschiedene Elektrodengeometrien näher betrachtet werden. Ein guter Überblick über Diffusionsvorgänge an Mikroelektroden mit verschiedenen Geometrien findet sich bei Amatore [66], bei Aoki [67] und bei Wightman und Wipf [68].

#### 3.2.2.1 Diffusion und Migration

Bei Abwesenheit von Konvektion lässt sich die Gesamtstromdichte  $j_i$  für den Stoff  $i$  in eine Diffusions- und eine Migrationsstromdichte aufteilen,  $j_i = j_{i,d} + j_{i,m}$ . Bei eindimensionaler Betrachtung lauten die beiden Gleichungen:

$$j_{i,d} = -z_i F D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (3.20)$$

$$j_{i,m} = -D_i c_i \frac{z_i^2 F^2}{RT} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3.21)$$

Der Potentialgradient muss also hinreichend groß sein, damit die Migration einen wesentlichen Anteil zur Gesamtstromdichte beiträgt. Ist  $\partial \phi / \partial x$  jedoch recht klein, so können sich Ionen gegen das elektrische Feld bewegen, wie z. B. bei der Metallabscheidung aus negativ geladenen Cyanid-Komplexen [63].

Ein Stofftransport durch Migration muss nur dann berücksichtigt werden, wenn entweder kein die Leitfähigkeit bestimmender Zusatzelektrolyt (Leitsalz) zugegeben wurde oder wenn sich dessen Konzentration in derselben Größenordnung wie die der elektroaktiven Spezies



bewegt. Zum Ausschalten des Migrationsanteils ist ein Leitsalzüberschuss um etwa den Faktor 100 zu empfehlen [63].

### 3.2.2.2 Diffusion an ebenen Elektroden

Im Folgenden sollen Vorgänge betrachtet werden, bei denen die messbare Gesamtstromdichte durch Diffusion bestimmt wird. Ein Beispiel ist die kathodische Abscheidung eines Metalls aus einer ungerührten Lösung mit Leitsalzüberschuss.

Im stromlosen Zustand herrscht an jedem Ort im Elektrolyten die Bulkkonzentration  $c_\infty$ . Wird der Strom eingeschaltet, so ändert sich direkt an der Elektrode die Konzentration von  $c_\infty$  nach  $c_0$ . Das sich einstellende  $c_0$  ist bei potentiostatischer Versuchsführung durch die angelegte Überspannung  $\eta$  bestimmt und lässt sich unter der Annahme, dass der Ladungsdurchtritt schnell erfolgt, nach der Nernstschen Gleichung 3.1, berechnen. Es bildet sich von der Elektrode ausgehend eine Diffusionsschicht  $\delta$  aus, deren Dicke mit der Zeit  $t$  zunimmt. Dadurch wird der Konzentrationsgradient kleiner und die Stromdichte  $j$  nimmt ab.

Ausgangspunkt für die Berechnung des zeitlichen Ablaufs eines Diffusionsvorganges ist immer das zweite Ficksche Gesetz, welches hier in der eindimensionalen Form verwendet wird:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.22)$$

Hierbei ist  $x$  der Abstand von der Elektrode. Die Randbedingungen für eine unendlich ausgedehnte ebene Elektrode lauten:

$$\begin{aligned} \text{Anfangsbedingung: } c(x, t = 0) &= c_\infty \\ \text{Randbedingungen: } c(x = 0, t) &= c_0 \\ c(x = \infty, t) &= c_\infty \end{aligned}$$

Unter den angegebenen Randbedingungen wird folgende Lösung der Differentialgleichung erhalten:

$$c(x, t) = (c_\infty - c_0) \cdot \operatorname{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) + c_0 \quad (3.23)$$

Einsetzen in Gl. 3.20 und Ableiten an der Stelle  $x = 0$ , also an der Elektrodenoberfläche, ergibt die bekannte Cottrell-Gleichung

$$j = \frac{zFD}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot (c_\infty - c_0). \quad (3.24)$$

Beim Vorliegen von reiner Diffusionsüberspannung ergibt die Auftragung von  $j$  gegen  $1/\sqrt{t}$  eine Gerade.

Die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht  $\delta$  ist definiert als  $x$ -Wert des Schnittpunkts zwischen der Tangente an das Konzentrationsprofil und der Horizontalen  $c_\infty$ :

$$\delta(t) = \sqrt{\pi D t} \quad (3.25)$$

Das Profil wächst mit der Zeit  $t$  in das Lösungsinere. In der Realität bewirkt die stets vorhandene natürliche Konvektion, dass die Diffusionsschicht nach einer Einstellzeit eine näherungsweise stationäre Dicke erreicht. Bei erzwungener Konvektion wird  $\delta$  durch die hydrodynamischen Verhältnisse vor der Elektrodenoberfläche bestimmt, siehe z. B. [63].

### 3.2.2.3 Diffusion an kugelförmigen Mikroelektroden

Aufgrund der großen Bedeutung der Quecksilber-Tropfenelektrode für die klassische Polarographie wurde das Diffusionsproblem für sphärische Elektroden bereits vor langer Zeit gelöst.

Betrachtet werden soll eine kugelförmige Elektrode mit dem Radius  $r_0$  bei einem potentiostatischen Experiment. Aufgrund der sphärischen Symmetrie des Problems werden Kugelkoordinaten verwendet. Es besteht keine Winkelabhängigkeit des Konzentrationsprofils. In Kugelkoordinaten lautet dann das zweite Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = D \cdot \left[ \frac{\partial^2 c(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right] \quad (3.26)$$

Hier ist  $r$  der Abstand von der Elektrode. Die Randbedingungen sind analog zu denen für eine ebene Elektrode. Es ist nur jeweils  $x$  durch  $r$  zu ersetzen. An der Elektrode wird eine Konzentration von  $c_0 = 0$  angenommen. Der weitere Lösungsweg verläuft ebenfalls analog, sodass als Endergebnis der Strom  $i$  als Funktion der Zeit erhalten wird:

$$i = z F A D c_\infty \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} + \frac{1}{r_0} \right] \quad (3.27)$$

Die Fläche  $A$  beträgt für eine Kugel  $4\pi r_0^2$  und für eine Halbkugel  $2\pi r_0^2$ .

Für kleine Zeiten ist der Krümmungsradius  $r_0$  deutlich größer als die Diffusionsschichtdicke  $\delta$ , sodass der zweite Term in der Klammer vernachlässigt werden kann. Gleichung 3.27 wird zu Gl. 3.24. Es herrschen quasi die gleichen Verhältnisse wie bei der Diffusion an einer ebenen Elektrode.

Für große Zeiten kann hingegen der erste Term in Gl. 3.27 vernachlässigt werden. Es wird ein zeitunabhängiger Strom beobachtet. Dieser stationäre Strom wird umso schneller erreicht, je kleiner der Elektrodenradius ist. Das ist einer der Vorteile bei der Verwendung von Mikroelektroden.

Außerdem ist die Stromdichte an sphärischen Elektroden größer als an ebenen, da bei einer kugelförmigen Geometrie das Einzugsgebiet für die Ionen mit zunehmendem Abstand von der Elektrode wächst, während es bei planaren Elektroden gleich groß bleibt.

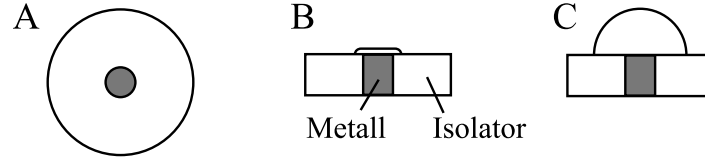


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung einer Mikroscheibenelektrode. A) Aufsicht, B) Querschnitt mit dem sich ausbildenden Diffusionsprofil für kleine Zeiten, C) für große Zeiten

### 3.2.2.4 Diffusion an Mikroscheibenelektroden

In der Praxis ist es deutlich schwieriger, sphärische Elektroden als in einen Isolator eingebettete Scheibenelektroden herzustellen. Obwohl diese Scheiben eine einfache Geometrie aufweisen, ist die Diffusion von Ionen zu einer solchen Elektrode kompliziert. In Abb. 3.3 ist schematisch eine Mikroscheibenelektrode und das sich ausbildende Diffusionsprofil dargestellt.

Weist die Scheibe einen im Vergleich zur Diffusionsschicht  $\delta$  großen Radius auf, so ist der erhöhte Fluss zum Elektrodenrand vernachlässigbar und es gilt näherungsweise die Cottrell-Gleichung 3.24. Ist die Scheibe dagegen sehr klein gegen  $\delta$ , so kann in erster Näherung von einer hemisphärischen Diffusion ausgegangen und Gl. 3.27 verwendet werden [68].

Auch wenn es relativ einfach ist, die Diffusionsvorgänge an einer Scheibe qualitativ zu verstehen, bereitet es doch große Schwierigkeiten, eine exakte Lösung abzuleiten. Das Problem besteht darin, dass nicht alle Bereiche der Scheibenoberfläche gleich gut zugänglich sind. Am Rand besteht ein im Vergleich zur Mitte erhöhter Teilchenfluss (Randeffekt). In der Literatur werden zwei Möglichkeiten beschrieben, sich dem Problem zu nähern: entweder analytisch [69, 70] unter Verwendung von Näherungen oder durch digitale Simulationen [71, 72].

Zur Lösung der Diffusionsgleichung für eine Scheibenelektrode ist es sinnvoll, zylindrische Koordinaten zu verwenden, sodass das zweite Ficksche Gesetz lautet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right] \quad (3.28)$$

$r$  ist der Abstand in der Ebene der Elektrode,  $z$  senkrecht dazu. Unter speziellen Randbedingungen ist eine analytische Lösung des potentiostatischen Diffusionsproblems möglich. Sie wurde zuerst von Soos und Lingane [69] angegeben:

$$j = \frac{zFDc_\infty}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \left[ 1 + \frac{a\sqrt{Dt}}{r_0} \right] \quad (3.29)$$

Analytisch wird für die Konstante  $a = 4/\sqrt{\pi}$  erhalten. An der Elektrode wird eine Konzentration von  $c_0 = 0$  angenommen. Das gleiche Problem wurde von Flanagan und Marcoux [71] simuliert, um die für die analytische Lösung notwendigen Näherungen zu vermeiden.

Eine genaue Lösung für das potentiostatische Diffusionsproblem an Scheibenelektroden wurde zuerst von Aoki und Osteryoung [70] gegeben. Ihre Rechnung enthielt einen kleinen

Fehler, der zunächst von Shoup und Szabo [72] und später noch einmal von den Autoren selbst [73] korrigiert wurde. Die Lösung besteht aus zwei Teilen, einem Ausdruck für kurze und einem für lange Zeiten. Unter Verwendung der dimensionslosen Zeit  $\tau$

$$\tau = \frac{4Dt}{r_0^2} \quad (3.30)$$

lässt sich der auf den Strom im stationären Zustand normierte Strom  $i$  ausdrücken als

$$\frac{i}{4zFD r_0 c_\infty} = f(\tau). \quad (3.31)$$

Die Lösung für kurze Zeiten lautet

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} f(\tau) = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\tau}} + \frac{\pi}{4} - \frac{3\pi\tau}{2^{10}} + \dots \quad (3.32)$$

und die Lösung für lange Zeiten ( $\tau > 1$ )

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} f(\tau) = 1 + 4\pi^{-3/2}\tau^{-1/2} + 32 \cdot \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{\pi^2}\right) (\pi\tau)^{-3/2} + \dots \quad (3.33)$$

Da die Verwendung dieser beiden Gleichungen unhandlich ist, wurde von Shoup und Szabo [72] eine einzige Gleichung vorgeschlagen, die mit einer Unsicherheit von 0,6 % für alle Zeiten anwendbar ist:

$$f(\tau) = \frac{\pi}{4} + \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\tau}} + \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \cdot e^{-\frac{B}{\sqrt{\tau}}} \quad (3.34)$$

$$\text{mit} \quad B = \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} - 4\pi^{-3/2}\right) / \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \quad (3.35)$$

Eine wichtige Besonderheit von Scheibenelektroden ist, dass sich bei Diffusionsvorgängen nach relativ kurzer Zeit ( $t > r_0^2/D$ ) eine quasistationäre Stromdichte einstellt.

### 3.2.2.5 Diffusion an Mikroelektroden-Ensembles

Werden mehrere Scheiben miteinander kombiniert, so entsteht ein Mikroelektroden-Array oder Mikroelektroden-Ensemble (MEE). Obwohl beide Begriffe in der Literatur teilweise synonym gebraucht werden, sollte die Bezeichnung Array nur für regelmäßige, z. B. kubische oder hexagonale, Scheibenanordnungen verwendet werden.

Sind bei einem potentiostatischen Experiment alle Scheiben parallel geschaltet, so wird die resultierende Strom-Zeit-Kurve vom Scheibenradius, vom Scheibenabstand und von der Zeit (allgemeiner: von der charakteristischen Zeitkonstante) abhängen. Die zeitliche Entwicklung des Diffusionsprofils ist in Abb. 3.4 schematisch dargestellt. Es lassen sich drei Grenzfälle unterscheiden [74, 75, 39, 76]:

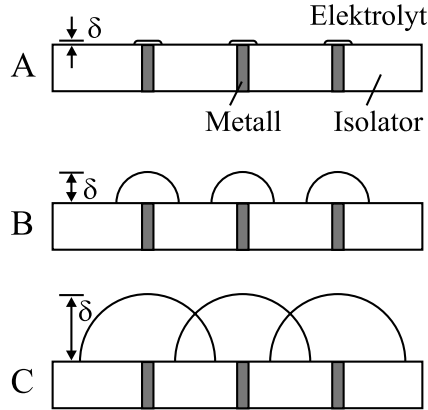


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Diffusionsschicht an einem Mikroelektroden-Ensemble für verschiedene Zeiten

Für relativ kurze Zeiten (Fall A), wenn die Dicke der Diffusionsschicht  $\delta$  (vgl. Gl. 3.25) klein ist verglichen mit dem Scheibendurchmesser  $d$  und dem Abstand zwischen benachbarten Scheiben  $d_{cc}$ , wird sich das Verhalten des Ensembles als Summe des Verhaltens der Einzelscheiben ergeben. Das Diffusionsprofil an jeder Scheibe entspricht dem an einer isolierten Scheibe und der gemessene Strom ergibt sich als Summe der Einzelströme an allen Scheiben.

Für längere Zeiten (Fall B), wenn  $\delta$  groß ist gegen  $d$ , aber immer noch klein gegen  $d_{cc}$ , wird ein Mikroelektroden-Verhalten erwartet, das sich durch sphärische Diffusion an den einzelnen Scheiben auszeichnet.

Für sehr lange Zeiten (Fall C), wenn  $\delta$  groß ist gegen  $d_{cc}$ , beginnen sich die sphärischen Diffusionsprofile zu überlappen. Es resultiert ein quasilineares Diffusionsprofil wie an einer Makroelektrode von der Größe des gesamten Ensembles. Der Strom rührt scheinbar nicht nur von den Scheiben, sondern von der gesamten geometrischen Elektrodenfläche her.

Die ersten Überlegungen zu diesem Problemkreis wurden angestellt, um den Einfluss einer teilweisen Bedeckung der Elektrodenoberfläche auf die Strom-Zeit-Kurve zu untersuchen, siehe z. B. [77]. Eine vollständige Lösung für das Diffusionsproblem an einem hexagonalen Mikroelektroden-Array wurde von Shoup und Szabo [78] gegeben, deren Arbeit auf älteren Ergebnissen aus digitalen Simulationen von Reller et al. [79] basiert.

Als Modellsystem dient ein hexagonales Array von Mikroelektroden mit einem Scheibenradius von  $r_0$ . Zur Vereinfachung wird der umgebende Isolator durch eine Scheibe mit dem Radius  $R$  beschrieben. Das Verhältnis der inerten zur gesamten Oberfläche, also der Bedeckungsgrad  $\theta$ , ist dann durch

$$\theta = \frac{A_{inert}}{A_{ges}} = 1 - \left( \frac{r_0}{R} \right)^2 \quad (3.36)$$

gegeben. Zur Porosität  $P$ , definiert in Gl. 2.11, besteht die Beziehung

$$\theta = 1 - P = 1 - \frac{A_{Disks}}{A_{ges}}. \quad (3.37)$$

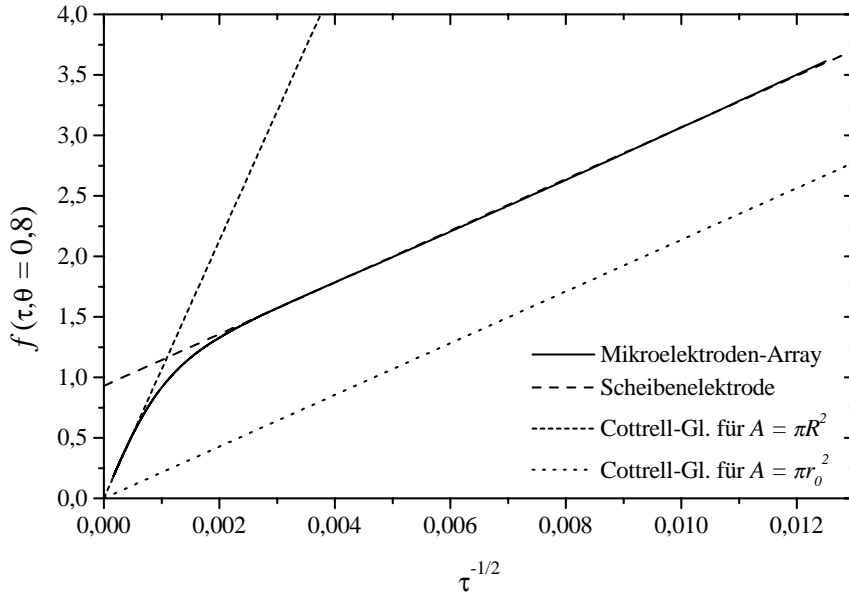


Abbildung 3.5: Vergleich der nach Gl. 3.38 für  $\theta = 0,8$  berechneten Funktion  $f(\tau, \theta)$  mit Gl. 3.34 für eine einzelne Scheibenelektrode und der Cottrell-Gleichung 3.24

Das Problem wird analog zur Diffusion an einzelnen Scheiben in zylindrischen Koordinaten formuliert. Jede Scheibe mit dem umgebenden Isolator wird als Elementarzelle aufgefasst. Aus Symmetriegründen erfolgt kein Reaktandenfluss durch die Grenzfläche zwischen zwei benachbarten Diffusionszylindern. Analog zum Vorgehen bei einer einzelnen Scheibenelektrode wird der Strom  $i$  durch Gl. 3.31 ausgedrückt, wobei hier  $f(\tau)$  durch  $f(\tau, \theta)$  zu ersetzen ist. Der Strom  $i$  bezieht sich auf eine Elementarzelle.  $\tau$  ist durch Gl. 3.30 definiert. Ausgehend von digitalen Simulationen für alle  $\tau$  und  $0,368 < \theta < 0,841$  haben Shoup und Szabo [78] einen Ausdruck aufgestellt, der die simulierten Ergebnisse mit einer Unsicherheit kleiner als 2 % wiedergibt:

$$f(\tau, \theta) = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\tau}} + \frac{\pi}{4} + \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \cdot \exp\left[-B\theta^2 \frac{(3-2\theta)}{\sqrt{\tau}}\right] - \exp\left\{-\left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) + B \left(\frac{1-\pi}{4}\right) \theta^2 (3-2\theta)\right] \cdot \frac{1}{\sqrt{\tau}}\right\} \cdot \left(1 + \frac{3\sqrt{\pi}}{2\tau} \frac{\theta^3}{1-\theta}\right)^{-1} \quad (3.38)$$

B ist in Gl. 3.35 definiert.

Eine Auftragung der Funktion  $f(\tau, \theta = \text{konstant})$  gegen  $1/\sqrt{\tau}$  (Cottrell-Auftragung) ergibt für kleine und große Zeiten jeweils lineare Bereiche, vgl. Abb. 3.5. Für große Zeiten wird der lineare Bereich korrekt durch die Cottrell-Gleichung 3.24 beschrieben, wobei als Fläche die Fläche der gesamten Elementarzelle  $\pi R^2$  zu verwenden ist (Fall C).

Für kleine Zeiten dagegen wird der lineare Bereich der Funktion  $f(\tau, \theta)$  nicht durch die Cottrell-Gleichung für die Scheibenfläche  $\pi r_0^2$  beschrieben, sondern durch eine Parallele. Besonders deutlich wird dieses wichtige Ergebnis für  $\tau \rightarrow 0$ , wo die für ein Array gültige Funktion  $f(\tau, \theta)$  als Konsequenz aus Gl. 3.34 um  $\frac{\pi}{4}$  gegen die Cottrell-Gleichung verschoben ist [78, 72]. Diese Verschiebung spiegelt die Beteiligung von radialer Diffusion (Randeffekt) an Scheiben wieder.

Die erste Lösung des Diffusionsproblems an Elektroden-Ensembles mit stochastisch verteilten Scheiben und der Vergleich mit einer kubischen und einer hexagonalen Anordnung wird von Scharifker [62] angegeben. Er geht von geometrischen Überlegungen aus und betrachtet die Überlappung der hemisphärischen Diffusionszonen rund um die einzelnen Scheiben (vgl. Seite 25, Näherung für kleine Scheibenradien). Die Vereinfachung des dreidimensionalen Problems zu einem zweidimensionalen gelingt, indem die Halbkugeloberfläche bei der hemisphärischen Diffusion durch eine äquivalente Kreisfläche bei linearer Diffusion ersetzt wird. Äquivalent bedeutet hier, dass der Fluss durch die beiden Flächen gleich groß ist. Der Übergang von der hemisphärischen Diffusion an den einzelnen Scheiben (Fall B) zur linearen Diffusion am gesamten Ensemble (Fall C) kann nun als Überlappung der äquivalenten Diffusionszonen behandelt werden.

Scharifker gibt analytische Lösungen für die Diffusionsprobleme an kubisch, hexagonal und stochastisch verteilten Scheibenelektroden-Ensembles an [62]. Für stochastisch verteilte Scheiben lautet die auf die Stromdichte an unabhängigen Scheiben normierte Stromdichte

$$\frac{j}{\pi f z F D r_0 c_\infty} = \frac{1}{\pi u \{1 - \exp[-\pi(u + f r_0^2)]\}}, \quad (3.39)$$

wobei  $f$  die Fluenz oder allgemeiner die Anzahldichte der Mikroelektroden ist und  $u$  eine dimensionslose Zeit:

$$u = f r_0 \sqrt{\pi D t} \quad (3.40)$$

Werden in einer dimensionslosen Cottrell-Auftragung ( $j$  gegen  $1/\sqrt{t}$ ) die Lösungen für kubische, hexagonale und stochastische Ensembles miteinander verglichen, so ergibt sich folgendes:

- Für lange Zeiten sind die Stromdichten für die drei Elektrodentypen gleich. Sie können durch eine Ursprungsgerade mit einer der Gesamtelektrodenfläche proportionalen Steigung beschrieben werden.
- Für kurze Zeiten werden ebenfalls Geraden erhalten. Die  $j$ -Achsenabschnitte für das hexagonale und das kubische Ensemble sind gleich groß, derjenige für das stochastische Ensemble ist kleiner. Die Geraden sind parallel zueinander. Die deutlich kleineren Stromdichten am stochastischen Ensemble sind zum einen auf die geringere Symmetrie zurückzuführen, zum anderen auf die Überlappung der Scheiben. Die Fläche aller Scheiben ist im stochastischen Fall kleiner, da hier statt der nominalen Porosität  $P$  die kleinere effektive Porosität  $P_{eff}$ , vgl. Gl. 2.12, zu verwenden ist.
- Die Stromdichten an hexagonalen und kubischen Arrays sind für große und kleine Zeiten gleich. Nur für mittlere Zeiten ergeben sich an hexagonalen Arrays geringfügig höhere Stromdichten als an kubischen Arrays. Die durch Kreise beschriebenen Diffusionszonen werden durch eine hexagonale Symmetrie besser angenähert als durch eine kubische, was zu einem schärferen Übergang von hemisphärischer zu linearer Diffusion führt.

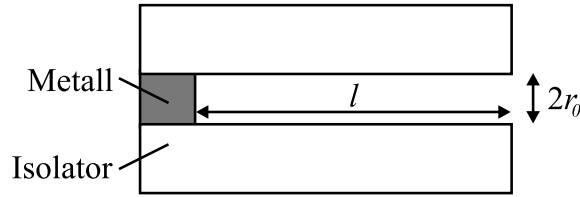


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung einer zurückgesetzten Mikroscheibenelektrode mit der Porenlänge  $l$

Als weiteres Ergebnis wird von Scharifker [62] die Übergangszeit  $t_{h \rightarrow l}$  für den Wechsel von hemisphärischer zu linearer Diffusion angegeben. Sie ist für alle drei Ensembletypen gleich

$$t_{h \rightarrow l} = \frac{(1 - \pi f r_0^2)^2}{\pi D (\pi f r_0)^2}. \quad (3.41)$$

Ein Vergleich der von Scharifker [62] berechneten Stromdichten mit Messungen an hexagonalen Scheibenelektroden-Arrays von Gueshi et al. [77] ergibt eine Übereinstimmung mit maximal 5% Abweichung. Ein Vergleich mit der aus Simulationen erhaltenen Gleichung von Shoup und Szabo [78] zeigt eine hervorragende Übereinstimmung für mittlere Bedeckungsgrade  $\theta$ , aber Abweichungen von bis zu 21% für  $\theta > 0,841$ .

### 3.2.2.6 Diffusion an zurückgesetzten Mikroscheibenelektroden

Von zurückgesetzten Mikroscheibenelektroden oder Mikrolochelektroden ist die Rede, wenn die Scheibe nicht mit dem Isolator in einer Ebene liegt, sondern sich am Boden einer zylindrischen Pore der Länge  $l$  befindet, vgl. Abb. 3.6. Die Diffusionsvorgänge an einer solchen Elektrode lassen sich wie folgt beschreiben: Für im Vergleich zu  $l^2/D$  kurze Zeiten ist die Diffusion durch die räumliche Beschränkung linear und es gilt die Cottrell-Gleichung 3.24. Für große Zeiten, wenn die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht  $\delta$  größer als die Porenlänge  $l$  wird, erfolgt die Diffusion der Ionen hin zur Porenöffnung ähnlich wie an einer Scheibenelektrode, vgl. Seite 25.

Beim Vorhandensein von Konvektion herrscht auch für große Zeiten an der Porenöffnung die Bulkkonzentration. Nach einer gewissen Einstellzeit wird ein stationärer Strom erreicht, der analog dem in einer Dünnschichtzelle berechnet werden kann, vgl. [67].

Für recht tief zurückgesetzte Scheibenelektroden wurde von Bond et al. [80] eine ungefähre analytische Lösung des Diffusionsproblems in gerührten und ungerührten Elektrolyten angegeben. Die Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes erfolgt unter den entsprechenden Randbedingungen durch Laplace-Transformation. Die Abwesenheit von Konvektion wird dadurch berücksichtigt, dass die Porenlänge  $l$  in der Lösung mit Konvektion durch den Term  $l + (\frac{\pi r_0}{4})$  ersetzt wird. Für kurze Zeiten lautet die Stromdichte-Zeit-Funktion dann

$$j = \frac{zFDc_\infty}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \left\{ 1 + 2 \cdot \exp \left[ -\frac{(l + \frac{\pi r_0}{4})^2}{Dt} \right] + 2 \cdot \exp \left[ -4 \frac{(l + \frac{\pi r_0}{4})^2}{Dt} \right] + \dots \right\} \quad (3.42)$$



und für lange Zeiten

$$j = \frac{zFDc_\infty}{l + \frac{\pi r_0}{4}} \cdot \left\{ 1 + 2 \cdot \exp \left[ -\frac{\pi^2 Dt}{\left(l + \frac{\pi r_0}{4}\right)^2} \right] + 2 \cdot \exp \left[ -4 \frac{\pi^2 Dt}{\left(l + \frac{\pi r_0}{4}\right)^2} \right] + \dots \right\}. \quad (3.43)$$

Genaue Simulationsrechnungen für zurückgesetzte Scheibenelektroden mit verschiedenen Porenlängen wurden von Bartlett und Taylor [81] durchgeführt und mit Simulationsergebnissen, die mit einem kommerziellen Software-Paket errechnet wurden, von Ferrigno et al. [82] verglichen.

Von Bartlett und Taylor [81] werden dimensionslose Längen  $L = l/r_0$  zwischen 0,025 und 7 betrachtet. Wie erwartet, nähern sich alle Stromdichte–Zeit–Kurven für kurze Zeiten der Cottrell–Gleichung 3.24 an. Für längere Zeiten, wenn sich das Auftreten von radialer Diffusion bemerkbar macht, ist das Erreichen einer stationären Stromdichte möglich. Mit zunehmender Porenlänge nimmt die quasistationäre Stromdichte ab und die Zeit, nach der der Übergang vom Cottrell–Verhalten zum stationären Zustand auftritt, nimmt zu. Der Übergang ist umso schärfer, je länger die Pore ist. Des Weiteren geben die Autoren eine Gleichung mit drei Parametern an, die die Ergebnisse ihrer Simulationen mit einer Unsicherheit kleiner als 6 % beschreibt. Die Parameter sind für  $0 \leq L \leq 1$  tabelliert.

### 3.2.2.7 Diffusion an zurückgesetzten Mikroelektroden–Ensembles

Mehrere zurückgesetzte Mikroscheibenelektroden lassen sich zu einem Ensemble kombinieren. Die Diffusionsvorgänge an einem solchen Ensemble in ungerührter Lösung sind sehr kompliziert. Einfacher sind die Verhältnisse, wenn im Elektrolyten Konvektion vorhanden ist. Dann herrscht an den Porenöffnungen die Bulkkonzentration und das Ensemble verhält sich wie unabhängige Einzelelektroden.

Zurückgesetzte Elektroden–Ensembles sind unempfindlich gegen Konvektion und lassen sich gut in strömenden Systemen einsetzen, vergleiche z. B. [83, 84, 85]. Außerdem wirken sie gegenüber großen Molekülen, wie etwa Vitamin C, als eine Art Filter und verhindern das Vergiften des Elektrodenmetalls [85].

### 3.2.2.8 Diffusionsvorgänge bei der elektrochemischen Abscheidung in Poren

Bei den Poren, die gefüllt werden sollen, handelt es sich im Prinzip um zurückgesetzte Scheibenelektroden, bei denen die Porenlänge mit der Zeit abnimmt. Der Verlauf der Stromdichte–Zeit–Kurve kann wie folgt qualitativ abgeschätzt werden, vgl. auch [86]: Herrscht an der Elektrode die Konzentration  $c_0$  und wird an der Porenöffnung die Konzentration durch Rühren konstant gehalten, so bildet sich nach einiger Zeit zwischen Elektrode und Porenöffnung ein Konzentrationsprofil aus. Die Konzentrationsdifferenz bleibt zeitlich konstant, während die verbleibende Porenlänge mit der Zeit kleiner wird. Der treibende Konzentrationsgradient nimmt also zu und deshalb wird die Stromdichte mit der Zeit ansteigen.

Ganz ähnliche Probleme treten bei der elektrochemischen Metallabscheidung in lithographisch hergestellten Masken auf, vgl. z. B. [87, 88, 89]. Die Poren, oder allgemeiner die zu füllenden Strukturen, haben typische Durchmesser und Tiefen im Mikrometerbereich, d. h. es handelt sich um Strukturen mit geringen Aspektverhältnissen. Von technischer Bedeutung

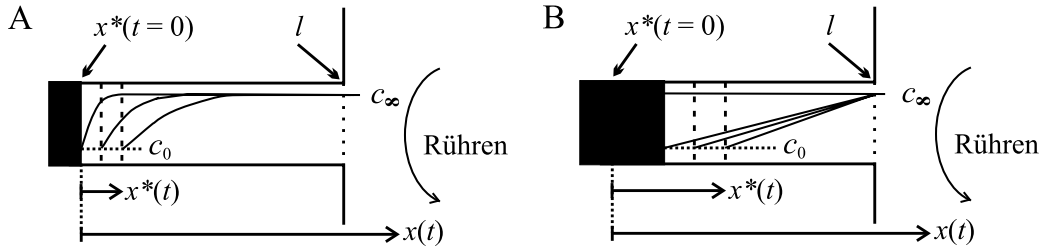


Abbildung 3.7: Die Verhältnisse beim diffusionskontrollierten Füllen einer Pore in einem stark gerührten Elektrolyten. A) kleine Zeiten, B) große Zeiten.  $c_0$  = Konzentration an der Phasengrenze,  $c_\infty$  = Bulkkonzentration,  $l$  = Porenlänge,  $x^*(t)$  = Position der Phasengrenze zur Zeit  $t$

ist nicht die Stromdichte–Zeit–Kurve, sondern die Homogenität der Abscheidung. Die Stromverteilung innerhalb einer Struktur wird primäre, die über die gesamte Fläche sekundäre Stromverteilung genannt.

Bei der primären Stromverteilung ist besonders das Phänomen „current crowding“ hervorzuheben. Es bezeichnet den erhöhten Stofftransport durch radiale Diffusion zu den Rändern der Pore im Vergleich zum geringeren Transport durch lineare Diffusion hin zur Porenmitte, vgl. z. B. [87, 88]. Die resultierenden Strukturen zeigen ein kraterähnliches Aussehen. Der Effekt tritt besonders bei flachen Poren mit geringem Aspektverhältnis auf.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein einfaches Modell zur diffusionskontrollierten Abscheidung bzw. Auflösung von Metallen in Poren der Länge  $l$  entwickelt. Ausgangspunkt der Berechnungen ist die eindimensionale Form des zweiten Fickschen Gesetzes, Gl. 3.22.

Mit fortschreitender Zeit  $t$  bewegt sich die Phasegrenze Elektrode/Elektrolyt  $x^*$  in Richtung Porenöffnung. Es soll angenommen werden, dass durch effizientes Rühren am Poreneingang immer die Bulkkonzentration  $c_\infty$  herrscht. Die Konzentration an der Elektrode  $c_0$  ist durch das angelegte Potential bestimmt und lässt sich unter der Annahme, dass sich die Reaktion im Gleichgewicht befindet, aus der Nernstschen Gleichung 3.1, berechnen. Die Verhältnisse sind in Abb. 3.7 veranschaulicht.

Aus den Annahmen lassen sich folgende Randbedingungen aufstellen:

$$\text{Anfangsbedingung} \quad c(x, t = 0) = c_\infty \quad \text{in } 0 \leq x < l \quad (3.44)$$

$$\text{Randbedingungen} \quad c(x = x^*(t), t) = c_0 \quad \text{gegeben durch Gl. 3.1} \quad (3.45)$$

$$c(x = l, t) = c_\infty \quad \text{Rühren} \quad (3.46)$$

Weiterhin gilt die Randbedingung für die bewegte Phasegrenze

$$V_m \cdot dn = dV = A \cdot dx^* \quad (3.47)$$

mit  $V_m$  = molares Volumen des Metalls,  $V$  = Volumen und  $n$  = Stoffmenge. Unter Verwendung der Flussdichte–Gleichung  $J = -dn/(A \cdot dt)$  lässt sich  $dn$  ersetzen durch  $dn = -J \cdot A \cdot dt$ . Nach Umformen ergibt sich für die Geschwindigkeit  $v$ , mit der sich die Phasegrenze bewegt,

$$\frac{dx^*}{dt} = v = -V_m \cdot J. \quad (3.48)$$

Für  $J$  wird das erste Ficksche Gesetz

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.49)$$

eingesetzt und es resultiert für die bewegte Phasengrenze

$$\frac{dx^*}{dt} = v = V_m \cdot D \cdot \frac{dc}{dx} \Big|_{x=x^*}. \quad (3.50)$$

Zur Lösung der Differentialgleichung 3.22 unter den Randbedingungen 3.44 bis 3.46 und 3.50 werden zwei Grenzfälle betrachtet:

- Für kleine Zeiten (Anfangsverhalten) erscheint die Pore unendlich lang und das Konzentrationsprofil wächst innerhalb der Pore, von der Elektrode ausgehend, in den Elektrolyten hinein, ohne von der Porenöffnung beeinflusst zu werden.
- Für große Zeiten (quasistationäres Verhalten) erstreckt sich das Konzentrationsprofil linear von der Elektrode zur Porenöffnung. Die Steigung ( $dc/dx$ ) ist jedoch zeitlich nicht konstant, sondern nimmt mit wachsendem  $t$  zu.

#### 1. Grenzfall: kleine Zeiten, bzw. $t \ll l^2/D$

Dieser Grenzfall gilt also bei einer Porenlänge von  $30 \mu\text{m}$  und einem typischen Diffusionskoeffizienten von  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  für  $t \ll 1 \text{ sec}$ .

Es gilt folgende Lösung der Differentialgleichung:

$$c = A + B \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{2Dt}}\right) = A + B \cdot \operatorname{erf}(y) \quad (3.51)$$

Für die Bewegung der Phasengrenze wird ein parabolisches Wachstumsgesetz mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  angenommen.

$$x^* = k \cdot \sqrt{t} \quad (3.52)$$

Durch Einsetzen der Randbedingungen in Gl. 3.51 ergeben sich folgende Gleichungen:

$$c_0 = A + B \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{k\sqrt{t}}{\sqrt{2Dt}}\right) = A + B \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{k}{\sqrt{2D}}\right) \quad (3.53)$$

$$c_\infty = A + B \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{l}{\sqrt{2Dt}}\right) \approx A + B \cdot \operatorname{erf}(\infty) = A + B \quad (3.54)$$

Einsetzen von Gl. 3.51 in die Randbedingung für die bewegte Phasengrenze 3.50 führt auf:

$$v = \frac{dx^*}{dt} = V_m DB \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-y^2) \cdot \frac{dy}{dx} \Big|_{x=x^*} \quad (3.55)$$

Durch Einsetzen von  $y = x/\sqrt{2Dt}$  und Gl. 3.52 ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{dx^*}{dt} &= V_m DB \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2Dt}\right) \cdot \frac{1}{\sqrt{2Dt}} \Big|_{x=x^*} \\ \frac{1}{2} \cdot k &= V_m DB \cdot \frac{2}{\sqrt{2\pi D}} \cdot \exp\left(-\frac{k^2}{2D}\right) \end{aligned} \quad (3.56)$$

Die Auflösung der drei Gleichungen 3.53, 3.54 und 3.56 nach den Parametern  $A$ ,  $B$  und  $k$  muss numerisch erfolgen, z. B. mit dem Computerprogramm *Mathcad 8 Professional* von *MathSoft*.

Gesucht ist der zeitliche Verlauf der Stromdichte  $j(t)$ . Dieser wird durch Einsetzen der Lösung 3.51 in Gl. 3.20 und Ableiten an der Stelle  $x = x^*$  erhalten.

$$j = zFDB \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2Dt}\right) \cdot \frac{1}{\sqrt{2Dt}} \Big|_{x=x^*=k\sqrt{t}}$$

$$j(t) = zFDB \cdot \frac{2}{\sqrt{2\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{k^2}{2D}\right) \quad (3.57)$$

**2. Grenzfall:** große Zeiten, „quasistationär“, bzw.:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Für den quasistationären Fall gilt folgende Lösung der Differentialgleichung:

$$c = A + B \cdot x \quad (3.58)$$

Unter Verwendung der beiden Randbedingungen 3.45 und 3.46 ergibt sich:

$$\begin{aligned} c_0 &= A + B \cdot x^* \\ c_\infty &= A + B \cdot l \end{aligned}$$

und für die Variablen  $A$  und  $B$  folgt

$$A = c_0 - \frac{c_\infty - c_0}{l - x^*} \cdot x^* \quad (3.59)$$

$$B = \frac{c_\infty - c_0}{l - x^*}. \quad (3.60)$$

Gleichung 3.50 für die bewegte Phasengrenze führt mit den Gleichungen 3.59 und 3.60 zu

$$v = \frac{dx^*}{dt} = V_m DB = V_m D \frac{c_\infty - c_0}{l - x^*}. \quad (3.61)$$

Durch Trennung der Variablen, anschließende Integration und Umformen ergibt sich:

$$\begin{aligned} \int_{x^*=0}^{x^*} (l - x^*) dx^* &= V_m D \int_{t=0}^t (c_\infty - c_0) dt \\ lx^* - \frac{1}{2} x^{*2} &= V_m D (c_\infty - c_0) t \\ 0 &= x^{*2} - 2lx^* + 2V_m D (c_\infty - c_0) t \\ x^*(t) &= l - \sqrt{l^2 - 2V_m D (c_\infty - c_0) t} \end{aligned} \quad (3.62)$$

Die Stromdichte  $j$  als Funktion der Zeit folgt durch Einsetzen von Gl. 3.58 in Gl. 3.20.

$$j = zFD B = zFD \frac{(c_\infty - c_0)}{(l - x^*)} \quad (3.63)$$

Durch Einsetzen von Gl. 3.62 ergibt sich:

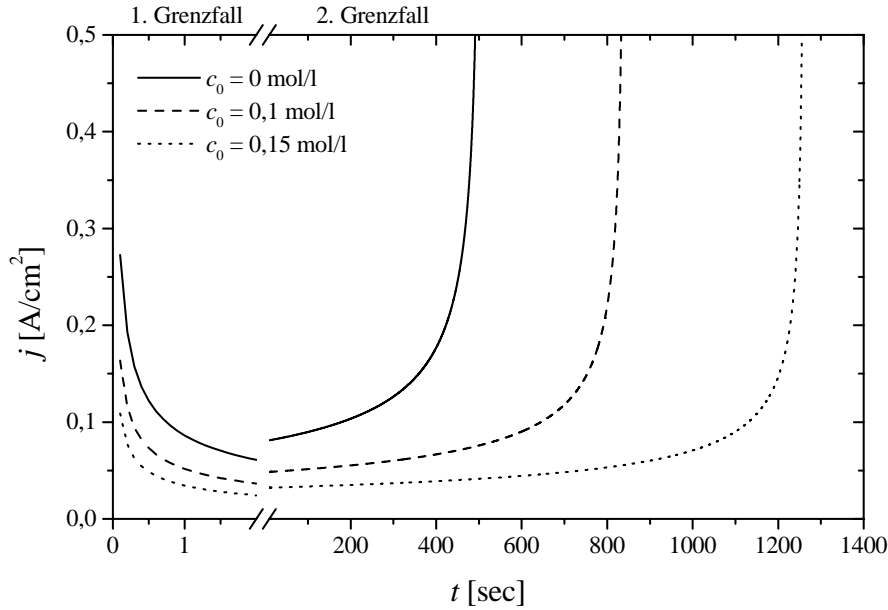
$$j(t) = zFD \cdot \frac{c_\infty - c_0}{\sqrt{l^2 - 2V_m D (c_\infty - c_0) t}} \quad (3.64)$$

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse sind in Abb. 3.8 Stromdichte-Zeit-Verläufe beim Füllen von 30  $\mu\text{m}$  langen Poren dargestellt. Die zugehörigen Werte für die numerisch bestimmten Variablen sind in Tab. 3.1 aufgeführt.

	$c_0$ [mol/l]		
	0	0,1	0,15
$A$ [mol/l]	$-5,874 \cdot 10^{-4}$	$9,979 \cdot 10^{-2}$	$1,499 \cdot 10^{-1}$
$B$ [mol/l]	$2,506 \cdot 10^{-1}$	$1,502 \cdot 10^{-1}$	$1,001 \cdot 10^{-1}$
$k$ [cm/ $\sqrt{\text{sec}}$ ]	$6,384 \cdot 10^{-6}$	$3,827 \cdot 10^{-6}$	$2,550 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 3.1: Werte für die numerisch bestimmten Variablen  $A$ ,  $B$  und  $k$ . Es wurden die Parameter  $D = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $c_\infty = 0,25 \text{ mol/l}$  und  $c_0 = 0; 0,1 \text{ oder } 0,15 \text{ mol/l}$  verwendet.

Für sehr kleine Zeiten ( $t < 1 \text{ sec}$ ) nimmt die Stromdichte mit  $1/\sqrt{t}$  ab, für mittlere und große Zeiten nimmt sie, wie erwartet, zu.



Abbildungung 3.8: Stromdichte-Zeit-Kurve beim potentiostatischen Füllen von 30  $\mu\text{m}$  langen Poren.  $D = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ;  $c_\infty = 0,25 \text{ mol/l}$

### 3.2.3 Gemeinsames Auftreten von Durchtritts- und Diffusionsüberspannung

Es soll ein potentiostatischer Einschaltvorgang betrachtet werden. Für reine Diffusionshemmung an einer ebenen Elektrode gilt die Cottrell-Gleichung 3.24 und die Stromdichte müsste zur Zeit  $t = 0$  unendlich groß werden. Dies ist jedoch nicht möglich, da immer eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Durchtrittshemmung vorhanden ist. Zur Zeit  $t = 0$  kann sich noch kein Konzentrationsgradient ausgebildet haben, sodass die Diffusionsüberspannung null sein muss. Es herrscht reine Durchtrittskontrolle.

Der zeitliche Verlauf der Stromdichte wird durch das Zusammenspiel von Durchtritts- und Diffusionshemmung bestimmt, vgl. z. B. [90, 65]. Es soll die einfache Elektroden-Bruttoreaktion



gelten, welche auch gleichzeitig die Durchtrittsreaktion mit der Durchtrittswertigkeit  $z$  ist. Die Diffusion beider Ionensorten,  $\text{S}_{\text{red}}$  und  $\text{S}_{\text{ox}}$ , wird betrachtet. Durch Lösen des zweiten Fickschen Gesetzes 3.22 für beide Stoffe unter den entsprechenden Randbedingungen durch Laplace-Transformation lässt sich nach Gerischer und Vielstich [90] die folgende Zeitabhängigkeit der Stromdichte ableiten:

$$j = j(0) \cdot \exp(\lambda^2 t) \cdot \operatorname{erfc}(\lambda \sqrt{t}) \quad (3.66)$$

$$\lambda = \frac{j_0}{zF} \cdot \left[ \frac{\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right)}{c_{\infty, red} \cdot \sqrt{D_{red}}} + \frac{\exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right)}{c_{\infty, ox} \cdot \sqrt{D_{ox}}} \right] \quad (3.67)$$

$$j(0) = j_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right] \quad (3.68)$$

Die von der potentiostatisch vorgegebenen Überspannung  $\eta$  abhängige Stromdichte  $j$  wird also durch die Austauschstromdichte  $j_0$ , die Durchtrittswertigkeit  $z$ , die Bulkkonzentrationen  $c_{\infty, red}$  und  $c_{\infty, ox}$  sowie durch die Diffusionskoeffizienten  $D_{red}$  und  $D_{ox}$  der Stoffe  $S_{red}$  und  $S_{ox}$  bestimmt. Die Funktion  $\operatorname{erfc}$  ist definiert als  $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$ .

Den Autoren Gerischer und Vielstich [90] folgend, werden einige Grenzfälle und Näherungen betrachtet:

- Zur Zeit  $t = 0$  geht Gl. 3.66 in die Anfangsstromdichte  $j(0)$ , Gl. 3.68, über. Wie erwartet, handelt es sich um eine reine Durchtrittsstromdichte, vgl. Gl. 3.6.
- Für kleine Zeiten ( $\lambda\sqrt{t} \ll 1$ ) gilt die Näherung

$$j = j(0) \cdot \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \lambda \cdot \sqrt{t} \right), \quad (3.69)$$

die sich aus Gl. 3.66 ergibt. Eine Auftragung von  $j$  gegen  $\sqrt{t}$  ermöglicht somit eine Extrapolation auf die reine Durchtrittsstromdichte bei  $t = 0$ .

- Für große Zeiten ( $\lambda\sqrt{t} \gg 1$ ) wird als Näherung

$$j = j(0) \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi} \cdot \lambda \cdot \sqrt{t}} \quad (3.70)$$

erhalten. Es handelt sich um den zeitlichen Verlauf der Stromdichte bei reiner Diffusionshemmung für beide Stoffe. Ist die Diffusion eines Stoffes ungehemmt, so wird unmittelbar die Cottrell-Gleichung 3.24 erhalten.

- Von Interesse ist weiterhin der Zeitpunkt  $t_t$ , an dem die Proportionalität der Stromdichte von  $j \sim \sqrt{t}$  (durchtrittsbestimmt) übergeht zu  $j \sim 1/\sqrt{t}$  (diffusionsbestimmt). Dort muss etwa  $\lambda\sqrt{t} = 1$  gelten, sodass folgt:

$$t_t = \frac{1}{\lambda^2} \quad (3.71)$$

### 3.2.4 Reaktionsüberspannung

Reaktionsüberspannung tritt auf, wenn eine chemische Teilreaktion der Elektroden-Brutto-reaktion gehemmt ist und die anderen Teilschritte, wie Durchtritt und Diffusion, schnell ablaufen. Die Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion hängt definitionsgemäß nicht vom Elektrodenpotential ab. Die gehemmte Reaktion kann entweder homogen in einer dünnen Flüssigkeitsschicht vor der Elektrode oder heterogen in der Adsorbatschicht

an der Oberfläche ablaufen. Eine vor- bzw. nachgelagerte chemische Reaktion im Gleichgewicht führt nicht zu einer Reaktionsüberspannung. Beispiele für Reaktionshemmung sind Komplexbildungs- und Komplexzerfalls-Reaktionen, wozu auch die Hydratation und Dehydratation von Ionen zählen.

Beim Vorliegen von Reaktionsüberspannung kommt es, wie beim Vorliegen von Diffusionsüberspannung, zur Ausbildung eines Grenzstroms. Eine Unterscheidung ist laut Vetter [65] durch Konvektion im Elektrolyten möglich. Die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht wird durch Rühren beeinflusst, die deutlich dünnere Reaktionsschicht hingegen praktisch nicht. Bei einer Diffusionshemmung wird der Strom im Grenzstrombereich durch turbulente Rührung deshalb schwanken, bei Reaktionshemmung nicht. Auch ist die Größe des Diffusionsgrenzstroms von der Geschwindigkeit des Rührens abhängig. Des Weiteren gelten für die Zeitabhängigkeit des Stroms bei potentiostatischer Versuchsführung andere Zeitgesetze als für die Diffusion. Näheres findet sich z. B. in [65].

### 3.2.5 Kristallisationsüberspannung

Ursache der Kristallisationsüberspannung ist eine Hemmung bei der Einordnung oder beim Austritt der ad-Atome in das bzw. aus dem geordneten Kristallgitter. Bei ad-Atomen handelt es sich um den ersten bzw. letzten metallischen Bindungszustand bei der Abscheidung bzw. Auflösung von Metallen. Streng genommen ist die Kristallisationsüberspannung ein Spezialfall der Reaktionsüberspannung mit dem Kristallisationsvorgang als gehemmten Teilschritt.

Um die Theorie der Kristallisationsüberspannung zu verstehen, ist es notwendig, die einzelnen Schritte bei der Metallabscheidung bzw. -auflösung zu kennen. Zunächst gehen die Metallionen vom Elektrolyten auf das Metall oder umgekehrt über. Auf der Kristalloberfläche gibt es drei verschiedene Lagen, die eingenommen werden können. Das ad-Atom befindet sich entweder auf einer ansonsten geschlossenen Kristallebene oder an einer Stufe oder aber auf einer Halbkristalllage.

Liegen die Netzebenen störungsfrei vor, so erfolgt der Kristallauf- oder -abbau netzebenenweise. Danach muss erst ein neuer zweidimensionaler Keim gebildet werden, an dem die Reaktion weiterläuft. Solche störungsfreien Flächen sind extrem selten und kommen höchstens bei sehr kleinen Kristallen vor. Reale Kristalle weisen in der Regel Versetzungen und andere Defekte auf, an denen ein Weiterwachsen oder Abtragen ohne Keimbildung stattfindet. An einer Schraubenversetzung zum Beispiel bleibt die Stufe mit der Wachstumschante ständig erhalten.

Die Geschwindigkeit und damit die Stromdichte, hängt davon ab, welche der genannten Zustände durchlaufen werden. Dies wird wiederum bestimmt durch die Aktivierungsenergie der Teilschritte und durch die Häufigkeit der verschiedenen Zustände. Die Rastertunnelmikroskopie bietet – unter anderen Methoden – ausgezeichnete Möglichkeiten, den Reaktionsmechanismus und die Geschwindigkeit lokal bis hinunter zur atomaren Skala zu untersuchen. Einen ausführlichen Überblick über die elektrochemischen Vorgänge bei Phasenneubildung und -wachstum geben Budevski et al. in [91].



## Kapitel 4

# Korrosion von Kupfernadeln

Einführend werden in diesem Kapitel einige im Zusammenhang mit Korrosion wichtige Begriffe definiert. Es folgt eine kurze Vorstellung von Untersuchungsmethoden, wobei die zyklische Voltametrie an makroskopischen Elektroden und Scheibenelektroden-Ensembles im Vordergrund steht. Die wichtigsten chemischen Eigenschaften von Kupfer und das Korrosionsverhalten von Makroelektroden in alkalischen Elektrolyten bilden den Abschluss des Kapitels.

### 4.1 Einführung und Definitionen

Der Begriff Korrosion wird gedanklich oft mit dem Rosten von Eisen und Stahl verknüpft. In der Tat ist er aber viel weiter gefasst, wie nachstehende Definitionen von Landolt und Trasatti [92] anschaulich zeigen:

#### **Korrosion**

*Korrosion ist eine irreversible Grenzflächenreaktion eines Festkörpers in Kontakt mit einem Fluid, wobei entweder der Festkörper verbraucht wird oder Komponenten des Fluids mit dem Feststoff zu einer Deckschicht reagieren [92].*

Korrosion findet stromlos statt; der Feststoff kann ein Metall, ein Polymer, ein Ionenkristall oder ein Halbleiter sein, das Fluid eine – meist wässrige – Lösung, Luft, ein heißes Gas oder eine Schmelze. Häufig, aber nicht notwendigerweise, resultieren aus der Korrosion nachteilige Effekte für den Gebrauch des Materials. Nicht in den Begriff Korrosion eingeschlossen sind physikalische oder mechanische Prozesse wie Schmelzen oder Verdampfen, Abrieb oder mechanisch verursachte Frakturen.

#### **Elektrochemische Korrosion**

*An einer elektrochemischen Korrosion sind immer mindestens eine anodische und eine kathodische Elektrodenreaktion beteiligt. Die Elektrodenreaktionen laufen gleichzeitig ab – entweder an einer einheitlichen Oberfläche oder räumlich getrennt. Im zuletzt genannten Fall fließt ein elektrischer Strom zwischen Anode und Kathode [92].*

Typische Beispiele sind die Korrosion eines Metalls durch Auflösen oder durch die Bildung eines Oxidfilms. Bietet der entstandene Film dem Metall Schutz vor weiteren korrosiven Angriffen, so wird von Passivierung gesprochen.

### **Gleichmäßige Flächenkorrosion**

*Korrosion ist gleichmäßig, wenn im zeitlichen Mittel die Korrosionsstromdichte weder von der Größe der Fläche noch von ihrer Position auf der Probenoberfläche abhängt [92].*

### **Ungleichmäßige Flächenkorrosion**

*Wenn die Korrosionsstromdichte im zeitlichen Mittel von der Oberflächenposition abhängt, handelt es sich um ungleichmäßige Korrosion [92].*

Inhomogenitäten von Struktur oder Zusammensetzung des korrodierenden Materials oder Inhomogenitäten im Fluid können Ursache für ungleichmäßige Flächenkorrosion sein. Spezialfälle wie Mulden- und Lochkorrosion oder Korngrenzenkorrosion werden manchmal auch als lokale Korrosion bezeichnet. Bei der Muldenkorrosion unterliegt der gesamte Feststoff einer örtlich unterschiedlich starken Korrosion, bei der Lochkorrosion korrodieren dagegen nur einzelne Bereiche, der größte Teil der Oberfläche bleibt praktisch unangegriffen.

Welche Prozesse bei der Korrosion von Metallen prinzipiell ablaufen können, wird in Lehrbüchern der Elektrochemie und zahlreichen speziellen Büchern beschrieben, siehe z. B. Hamann und Vielstich [63], Kaesche [93] oder Strehblow [94]. Auf Korrosionsvorgänge bei mechanischer Belastung des Metalls soll im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden.

## **4.2 Elektrochemische Untersuchungsmethoden**

Eine elektrochemische Korrosionsuntersuchung ist die Untersuchung von Reaktionsabläufen an einer korrodierenden Elektrode. Deshalb lassen sich im Prinzip alle Untersuchungsverfahren für Elektroden auch zur Untersuchung von Korrosionsprozessen mehr oder weniger sinnvoll verwenden. Eine Beschreibung gängiger Methoden findet sich z. B. bei Bard und Faulkner [64]. Eine mehr praxisbezogene Übersicht möglicher Methoden zur Untersuchung der Korrosion von Metallen, wobei auch stromlose Verfahren eingeschlossen sind, wird von Heitz, Henkhaus und Rahmel [95] gegeben.

Zunächst einmal sollten die chemische Zusammensetzung und der Gefügezustand (einkristallin oder polykristallin) des Feststoffs bekannt sein. Die Probencharakterisierung kann beispielsweise durch Röntgenbeugung oder mit einem Rasterelektronenmikroskop erfolgen. Auch die genaue Zusammensetzung des Elektrolyten sollte bekannt sein, da bereits Spurenbestandteile durch Korrosionsstimulation oder -inhibition große Einflüsse haben können.

Aus dem Studium von Elektrodenprozessen lassen sich dann Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit, den Reaktionsmechanismus, die Art möglicher Zwischenprodukte sowie über Adsorptionsvorgänge treffen. Die Bestimmung der elektrochemischen Kinetik ist bei Korrosionsvorgängen genauso wie bei der elektrochemischen Metallabscheidung (vgl. 3.2) eine zentrale Aufgabe.

Neben den stationären Messverfahren, bei denen ein Parameter konstant gehalten und die zeitliche Änderung der Messgröße verfolgt wird, kommen bei der Untersuchung von Korrosionsprozessen auch quasistationäre Verfahren zum Einsatz. Zu letzteren zählt die im Rahmen dieser Arbeit verwendete zyklische Voltametrie, die im Folgenden näher erläutert wird.

#### 4.2.1 Zyklische Voltametrie

Die Aufnahme von zyklischen Voltamogrammen ist sicherlich die schnellste und einfachste Methode, um sich einen Überblick über das Korrosionsverhalten einer Metallelektrode in einem bestimmten Elektrolyten zu verschaffen. Bei diesem Messverfahren wird der Arbeitselektrode ein Potential aufgezwungen, das sich dreieckförmig mit der Zeit ändert. Aus diesem Grund wird dieses Verfahren auch als Dreiecksspannungsmethode bezeichnet. Die Umkehrpotentiale (minimaler und maximaler Potentialwert) werden in der Regel so gewählt, dass das Potential der Arbeitselektrode zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung hin und her läuft. Dadurch werden auf der Oberfläche adsorbierte Verunreinigungen durch Reduktion bzw. Oxidation entfernt.

Als Ergebnis wird die Änderung des Stroms bzw. der Stromdichte mit dem Potential erhalten. Die Form des zyklischen Voltamogramms hängt unter anderem von der verwendeten Vorschubgeschwindigkeit  $v = dE/dt$  ab. Meist treten im Verlauf der Kurven Peaks (Strommaxima und -minima) auf, die den Ablauf einer bestimmten Reaktion anzeigen. Zahl, Potentiallage und Höhe dieser Peaks sind dabei stark vom untersuchten System abhängig.

In einfachen Fällen kann das auftretende Strommaximum berechnet werden, siehe z. B. [63, 64]. Einfach heißt, dass die Vorgänge allein durch die Diffusion der Reaktionspartner und die anschließende einfache Durchtrittsreaktion bestimmt sind. Kompliziert wird es, wenn Adsorptionsvorgänge und Elektrodenbelegungen eine Rolle spielen. Für korrodierende Elektroden ist eine Berechnung des zyklischen Voltamogramms in der Regel nicht möglich.

Das Zustandekommen eines Peaks bei einmaligem Potentialdurchlauf soll nachfolgend für den Ablauf einer Redoxreaktion an einer inerten ebenen Makroelektrode (Diffusion nur in  $x$ -Richtung) für ausschließlich lösliche Spezies erläutert werden.

Wird der Potentialdurchlauf bei einem Potential, das deutlich negativer als das Gleichgewichtspotential der elektrochemischen Reaktion ist, begonnen, so fließen zunächst nur geringe nichtfaradaysche Ströme. Wenn sich das steigende Potential dem Gleichgewichtspotential  $E^0$  annähert, beginnt die Oxidation der gelösten elektroaktiven Spezies, was das Einsetzen eines stärkeren Stromflusses zur Folge hat. Mit weiter ansteigendem Potential nimmt die Oberflächenkonzentration der reduzierten Spezies ab und der Fluss hin zur Elektrode (und damit der Strom) zu. Bei Potentialen, die geringfügig größer sind als  $E^0$ , durchläuft der Strom ein Maximum. Der Stromabfall wird dadurch bedingt, dass der Elektrolyt in Elektrodennähe an reduzierter Spezies verarmt. Aus diesem Grund wird ein Peak in der Strom-Potential-Kurve beobachtet.

Wird die Durchlaufrichtung des Potentials umgekehrt, so sinkt das Elektrodenpotential, bis es wieder den Ausgangswert erreicht hat. In Elektrodennähe liegt eine hohe Konzentration an oxidierten Spezies vor, weil die Abdiffusion ins Lösungsinere nur langsam erfolgt. Wenn sich das Potential  $E^0$  annähert und dann weiter abfällt, wird die oxidierte Spezies an der Elektrode wieder reduziert. Das beobachtete Stromminimum ähnelt dem Maximum im Potentialhinlauf, da seine Entstehung analoge Ursachen hat.

Der Abfall eines Peakstroms mit zu- oder abnehmendem Potential kann noch viele andere Ursachen haben, wie z. B. eine inhibierende Adsorption von Reaktanden oder Reaktionsprodukten oder eine Hemmung der Reaktion durch Passivierung einer korrodierbaren Elektrode.

Aus der Abhängigkeit der absoluten Potentiallage der Peaks, der Potentialdifferenz zwischen Oxidations- und Reduktionspeak und der Peakhöhe (Höhe des Stromdichtemaximums) von der Vorschubgeschwindigkeit ist es im Prinzip möglich, Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu ziehen. Bei komplexen Systemen kann eine zusätzliche chemische Analyse der Reaktionsprodukte sinnvoll sein.

#### 4.2.2 Zyklische Voltametrie an Mikroelektroden-Ensembles

Der im Vergleich zu konventionellen Elektroden an Mikroelektroden-Ensembles höhere Stofftransport durch Diffusion führt nicht nur zu Unterschieden bei der Aufnahme von potentiostatischen Strom-Zeit-Kurven, sondern auch bei der von zyklischen Voltamogrammen.

In Abhängigkeit vom Scheibenradius, vom Scheibenabstand und von der Vorschubgeschwindigkeit lassen sich drei Grenzfälle für die Diffusion an einem solchen Ensemble unterscheiden, welche bereits in Abschnitt 3.2.2.5 ausführlich diskutiert wurden. In der zyklischen Voltametrie ist die Dicke der Diffusionsschicht von der Vorschubgeschwindigkeit abhängig. Wird an einer inerten Elektrode eine Redoxreaktion untersucht, für die die Durchtrittsreaktion ungehemmt ist, alle Spezies löslich sind und der Stofftransport ausschließlich durch Diffusion erfolgt, so lassen sich den drei Grenzfällen drei zyklische Voltamogramm-Typen zuordnen, vgl. z. B. Cheng et al. [39].

Für sehr große Vorschubgeschwindigkeiten sind die Diffusionsschichten dünn (Fall A). An jeder einzelnen Scheibe des Ensembles bildet sich ein lineares Konzentrationsprofil aus. Es wird ein konventionelles Voltamogramm mit Peaks erhalten, wobei der Strom proportional zur Fläche aller Poren  $A_{\text{Poren}}$  ist.

Für mittlere Vorschubgeschwindigkeiten erfolgt die Diffusion der Ionen radial hin zu jeder einzelnen Scheibe (Fall B). Das resultierende Voltamogramm ist sigmoidal und der beobachtete Strom ergibt sich als Summe der Ströme aller Einzelscheiben.

Für sehr kleine Vorschubgeschwindigkeiten überlappen sich die einzelnen radialen Diffusionsprofile (Fall C). Die Diffusion erfolgt dann linear hin zur gesamten Probenfläche  $A_{\text{ges}}$ . Abermals wird ein konventionelles Voltamogramm mit Peaks erhalten. Der beobachtete Strom ist in diesem Fall derselbe wie an einer Makroelektrode mit der Fläche  $A_{\text{ges}}$ .

Das Auftreten dieser drei Fälle konnte experimentell an Mikroelektroden-Ensembles aus Gold und Kohlenstoffpaste beobachtet werden [39, 96, 76]. Von Cheng et al. [39] wurden die Voltamogramm-Typen A und C durch Variation der Vorschubgeschwindigkeit für die Redoxreaktion eines Eisenkomplexes an Mikroelektroden-Ensembles aus Kohlenstoffpaste bestätigt. Das Auftreten der Fälle B und C konnte von Hulteen et al. [96] für Gold-Mikroelektroden-Ensembles mit verschiedenen Elektrodengeometrien (Scheibenabstand und -durchmesser) gezeigt werden.

Für kleine und große Vorschubgeschwindigkeiten  $v$  besteht eine Abhängigkeit der Stromdichte von  $v$ . Für mittlere Vorschubgeschwindigkeiten, also im radialen Grenzfall, ist die Stromdichte von  $v$  unabhängig, vgl. [39].

Bei der Aufnahme von zyklischen Voltamogrammen an Mikroelektroden-Ensembles mit

nicht zu großen Vorschubgeschwindigkeiten kann es passieren, dass eine elektrochemische Reaktion, die an einer Makroelektrode durch Diffusion bestimmt ist, nun vom Durchtrittsteilschritt dominiert wird. Der erhöhte Stofftransport durch Diffusion an den Mikroelektroden-Ensembles ermöglicht es, auch Durchtrittsreaktionen mit großen Geschwindigkeitskonstanten zu untersuchen, vgl. etwa [97, 98, 74, 75]. Besonders beim Vorliegen von Fall C ist der Stofftransport durch Diffusion an einem Ensemble praktisch genauso groß wie an einer Makroelektrode mit gleicher Gesamtfläche. Die für die Durchtrittsreaktion zur Verfügung stehende Elektrodenfläche ist jedoch deutlich kleiner.

Ebenso kann die Verwendung von Mikroelektroden-Ensembles für die Untersuchung von gekoppelten chemischen Reaktionen von Vorteil sein, weil durch die hohen Flussraten die Bildung einer Reaktionsschicht innerhalb der dünnen Diffusionsschicht fast vollständig verhindert wird [98].

#### 4.2.3 Zyklische Voltametrie an zurückgesetzten Mikroelektroden-Ensembles

An zurückgesetzten Mikroelektroden-Ensembles ist die Form der erhaltenen Voltamogramme außer von den bereits oben für eingelegte Mikroelektroden-Ensembles diskutierten Parametern noch von der Lochtiefe abhängig, siehe z. B. Tokuda et al. [99, 100] und vgl. auch mit den Abschnitten 3.2.2.6 und 3.2.2.7.

Für schnelle Vorschubgeschwindigkeiten ist die Diffusionsschicht dünner als die Länge einer Pore. Die Diffusion erfolgt linear und es werden konventionelle Voltamogramme mit Peaks erhalten. Für langsame Vorschubgeschwindigkeiten ist die Dicke der Diffusionsschicht größer als die Porenlänge und das beobachtete Verhalten hängt davon ab, ob der Elektrolyt gerührt wird oder nicht. Wird er gerührt, so bildet sich ein stationäres Konzentrationsprofil aus und das Voltamogramm ist sigmoidal. Wird nicht gerührt, so kann es zur Überlappung der Diffusionsschichten kommen und es wird ein konventionelles Voltamogramm mit Peaks beobachtet.

### 4.3 Chemische Eigenschaften von Kupfer

Das Element Kupfer zählt wie auch Silber und Gold zu den „Münzmetallen“, welche die I. Nebengruppe des Periodensystems bilden. Es kristallisiert in kubisch-dichtester Packung, besitzt neben Silber die beste elektrische Leitfähigkeit unter allen Metallen und ist ein guter Wärmeleiter [101]. Kupfer hat eine Dichte von  $8,9 \text{ g/cm}^3$  und schmilzt bei  $1083,0^\circ\text{C}$ .

Das Halbbedelmetall ist in Abwesenheit von Luftsauerstoff beständig gegen nichtoxidierende Säuren. In oxidierenden Säuren löst es sich ohne Wasserstoffentwicklung. In wässrigen Lösungen ist das  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion wegen seiner hohen Hydratationsenthalpie in Form von  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  die stabilste Wertigkeitsstufe. Das  $\text{Cu}^+$ -Ion disproportioniert in wässriger Lösung nach  $2 \text{Cu}^+ \longrightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ .

An Luft überzieht sich Kupfer langsam mit einer fest haftenden  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht, die dem Metall die typische rote Farbe verleiht.  $\text{Cu}_2\text{O}$  ist an trockener Luft stabil, in feuchter Umgebung oxidiert es zu blauem Kupfer(II)-hydroxid  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Kupfer(I)-hydroxid  $\text{CuOH}$  ist instabil. Schwarzes Kupfer(II)-oxid  $\text{CuO}$  bildet sich, wenn Kupfer an Luft bis auf Rotglut erhitzt wird oder durch langsames Entwässern eines  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Niederschlags.

Wie sich Kupfer oder allgemein ein Metall als Elektrode bei verschiedenen pH–Werten und Elektrodenpotentialen verhält, ist durch seine thermodynamischen Eigenschaften und durch die Kinetik der ablaufenden Reaktionen bestimmt. Dass eine Reaktion thermodynamisch möglich ist, heißt noch nicht, dass sie auch wirklich stattfindet. Eine genaue Darstellung der thermodynamischen Stabilitätsverhältnisse von Metallen in Kontakt mit einer wässrigen Lösung bei verschiedenen pH–Werten und Elektrodenpotentialen erfolgt in Potential–pH–Diagrammen nach Pourbaix.

Im Fall von Kupfer werden folgende Stoffe bei der Aufstellung des Pourbaix–Diagramms berücksichtigt:

Feststoffe:	Cu	Kupfer, rot
	Cu <sub>2</sub> O	Kupfer(I)–oxid, rot
	CuO	Kupfer(II)–oxid, schwarz
	Cu(OH) <sub>2</sub>	Kupfer(II)–hydroxid oder –oxid–Hydrat, blau
In Lösung:	Cu <sup>+</sup>	Kupfer(I)–Ion, farblos
	Cu <sup>2+</sup>	Kupfer(II)–Ion, blau
	HCuO <sub>2</sub> <sup>–</sup>	Hydrogencuprat(II), blau
	CuO <sub>2</sub> <sup>2–</sup>	Cuprat(II), blau

Von Pourbaix [102] werden für das System Kupfer–Wasser zwei Diagramme angegeben, vgl. Abb. 4.1 und Abb. 4.2. In einem sind die Feststoffe Cu, Cu<sub>2</sub>O und CuO berücksichtigt, im anderen Cu, Cu<sub>2</sub>O und Cu(OH)<sub>2</sub>. Da Kupfer(II)–hydroxid weniger stabil ist als Kupfer(II)–oxid und dazu neigt, sich in letzteres umzuwandeln, zeigt Abb. 4.1 stabile und Abb. 4.2 metastabile Gleichgewichte.

In beiden Diagrammen beschreibt die gestrichelte Gerade *a* das Reduktionsgleichgewicht von Wasser  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  und die Gerade *b* sein Oxidationsgleichgewicht  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  bei einem Wasserstoff– oder Sauerstoffdruck von 1 atm.

Die Geraden 1' bis 6' repräsentieren Gleichgewichte zwischen jeweils zwei gelösten Substanzen gleicher Konzentration. Sie trennen also Bereiche, in denen jeweils eine der gelösten Spezies die relative Vorherrschaft besitzt.

Die Geraden 7 und 9 geben Gleichgewichte zwischen zwei Feststoffen, die Geraden 10 bis 20 zwischen einer festen und einer gelösten Spezies wieder. Die für die gelöste Substanz angenommene Konzentration (in Mol pro Kilogramm Wasser) ist als lg *c*–Wert im Diagramm angegeben. Verlaufen die Linien parallel zur Potential–Achse, so handelt es sich um eine Reaktion, die vom Elektrodenpotential unabhängig ist, bei der sich also die Oxidationsstufe des Kupfers nicht ändert. Liegt eine Gerade parallel zur pH–Achse, so ist das Gleichgewicht der entsprechenden Redox–Reaktion unabhängig vom pH–Wert.

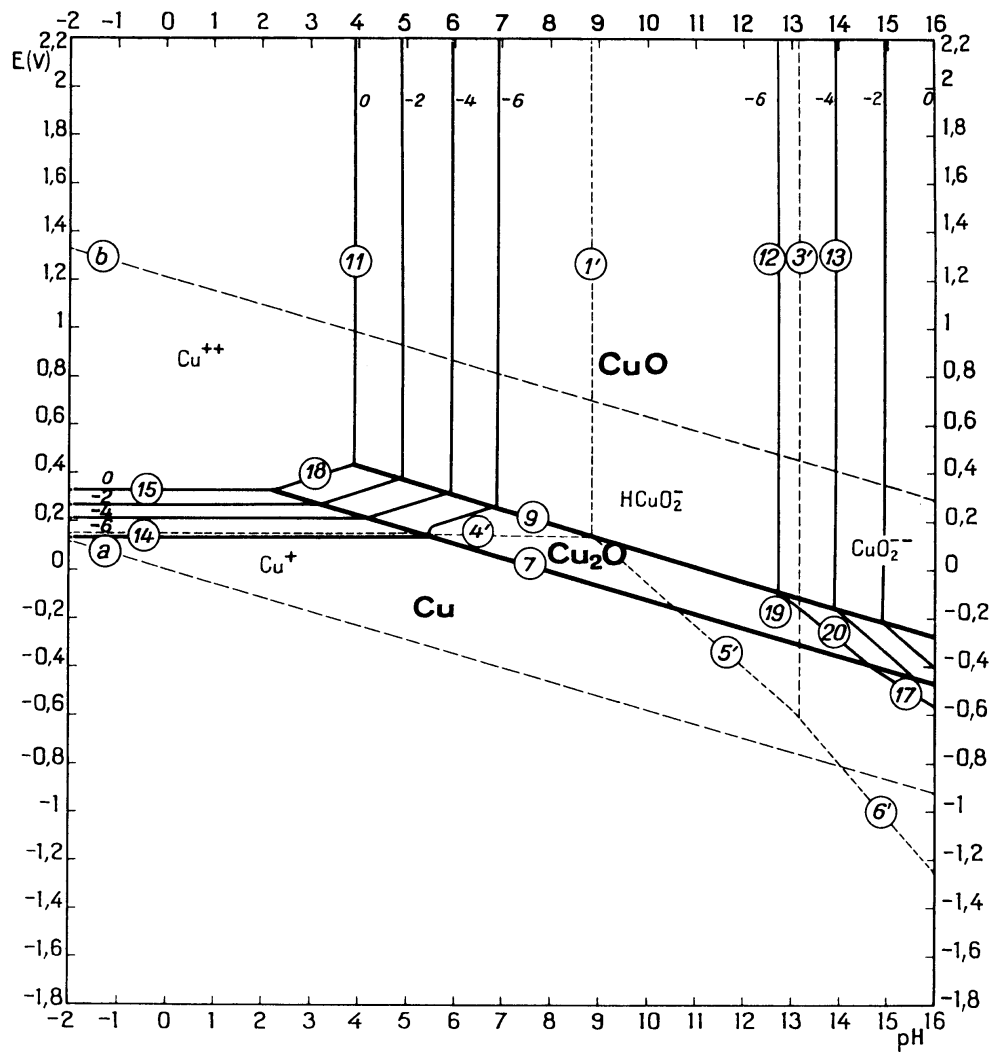


Abbildung 4.1: Potential-pH-Gleichgewichtsdiagramm für das System Kupfer-Wasser bei 25°C. Berücksichtigt sind Cu, Cu<sub>2</sub>O und CuO, nicht aber Cu(OH)<sub>2</sub>. Die Potentiale beziehen sich auf eine Normal-Wasserstoffelektrode (NHE). Entnommen aus [102].

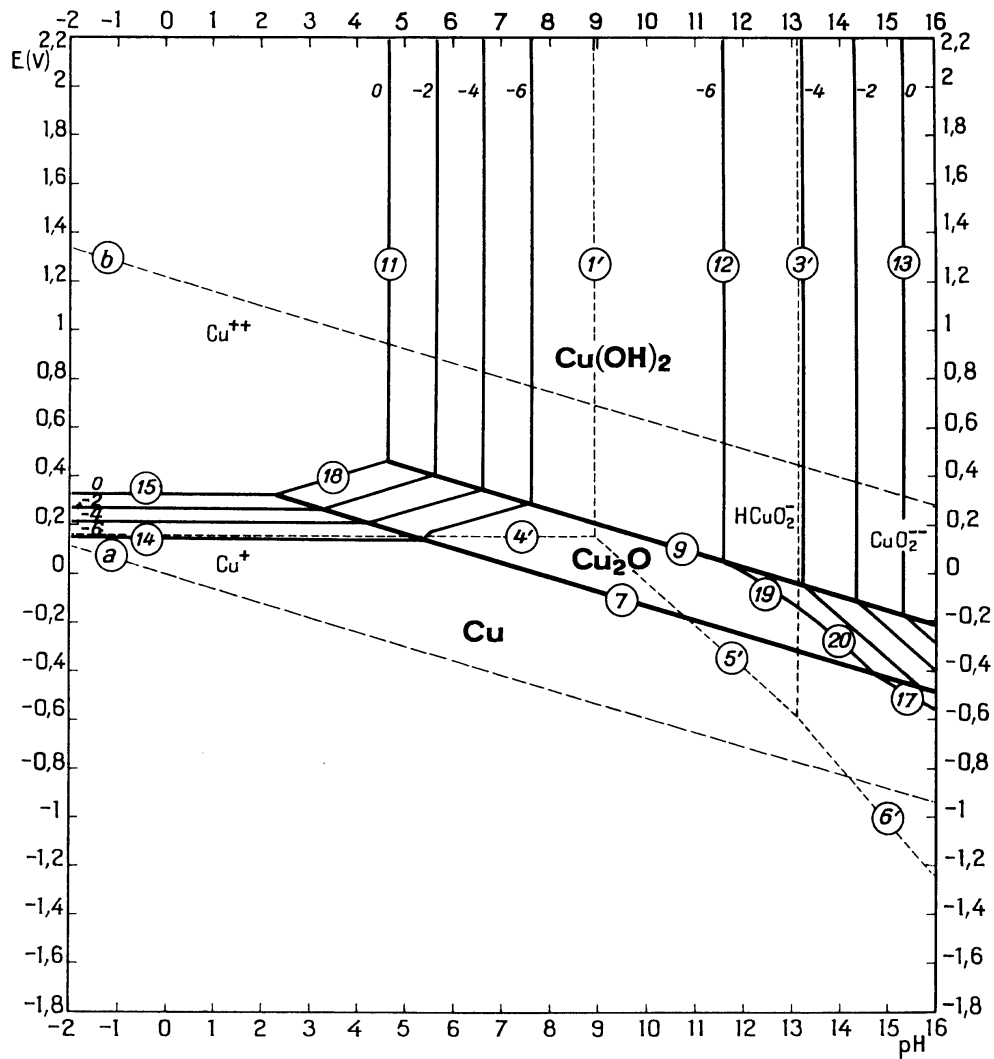


Abbildung 4.2: Potential-pH-Gleichgewichtsdiagramm für das System Kupfer-Wasser bei 25°C. Berücksichtigt sind Cu, Cu<sub>2</sub>O und Cu(OH)<sub>2</sub>, nicht aber CuO. Die Potentiale beziehen sich auf eine NHE. Entnommen aus [102].



## 4.4 Korrosion von Kupfer in alkalischen Elektrolyten

Obwohl es sich bei Kupfer um ein in vielen Bereichen häufig verwendetes Material handelt, ist sein elektrochemisches Verhalten in alkalischen Lösungen noch nicht vollständig geklärt. Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von Kupfer-Mikrostrukturen wurden bisher lediglich an einzelnen Scheibenelektroden in  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ -Lösung durchgeführt [103]. Für alkalische Lösungen liegen noch keine Daten vor. Deshalb wird im Folgenden eine kurze Übersicht über die Korrosionseigenschaften von makroskopischem Kupfer gegeben.

An Makroelektroden spiegelt die Peakstruktur der in schwach sauren und alkalischen Elektrolyten gemessenen zyklischen Voltamogramme die Bildung und Reduktion von passivierenden Oxidschichten auf der Elektrodenoberfläche wider [104]. In alkalischen Lösungen werden im Wesentlichen zwei anodische Oxidationspeaks ( $A_I$  und  $A_{II}$ ) und die zwei dazugehörigen kathodischen Reduktionspeaks ( $C_{II}$  und  $C_I$ ) beobachtet.

Bei hinreichend positiven Potentialen bildet sich zunächst eine  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht ( $A_I$ ). Wird das Potential weiter erhöht, so entstehen  $\text{Cu(II)}$ -Spezies ( $A_{II}$ ), welche  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$  oder lösliche Cuprate sein können. Auf der Elektrode bildet sich eine Duplex-Schicht aus, die aus einer inneren  $\text{Cu}_2\text{O}$  und einer äußeren  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$ -Schicht besteht [16]. Nach Strehblow und Titze [104] wird der Korrosionsprozess durch die Grenzschicht zwischen Oxid und Elektrolyt bestimmt.

In einigen Fällen wird als erster Oxidationsschritt noch die Entladung und Elektroadsorption von  $\text{OH}^-$ -Ionen diskutiert, was zur Ausbildung einer  $\text{CuOH}$ -Monoschicht führt [105, 106, 107]. Auch wird zum Teil im Bereich einsetzender Sauerstoffentwicklung die Bildung von  $\text{Cu(III)}$ -Oxid ( $\text{Cu}_2\text{O}_3$ ) beschrieben, vgl. [104].

Keine Einigkeit herrscht bisher in der Literatur über den Ablauf des komplexen Reduktionsprozesses in alkalischen Lösungen [108]. Nach Deutscher und Wood findet er schrittweise zunächst zu  $\text{Cu(I)}$  und dann zu  $\text{Cu(0)}$  statt [109]. Aber auch komplexere Mechanismen werden diskutiert, vgl. etwa [108]. Die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht ist in neutralen und alkalischen Elektrolyten nahezu unlöslich und lässt sich nur durch kathodische Reduktion entfernen (Peak  $C_I$ ) [104].

Das Auftreten von Schultern bei den beobachteten Oxidations- und Reduktionspeaks und ihre Lage sowie die Identität der gebildeten Korrosionsprodukte ist nicht nur, wie erwartet, vom pH-Wert abhängig, sondern auch von der Beschaffenheit und Vorgeschichte der Elektrodenoberfläche [109, 107]. Ebenso ist der Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit komplex, da sich die gebildeten Oxide und Hydroxide durch verschiedene zeitabhängige Alterungs- und Umstrukturierungsprozesse verändern [106, 108]. Außerdem kann die Wahl der Umkehrpotentiale Lage und Form der Peaks beeinflussen. Nach De Chialvo et al. [106] ist die Ursache für die offensichtlichen Unterschiede in den veröffentlichten Daten zur relativen Wichtigkeit und Anzahl der kathodischen Reduktionspeaks höchstwahrscheinlich auf eine nicht vollständig vorhandene Kontrolle über die experimentellen Bedingungen zurückzuführen. Das Gleiche gilt für die zur Interpretation der zugrunde liegenden Kinetik vorgeschlagenen Mechanismen.

In der Literatur wird eine Fülle von Korrosionsuntersuchungen an Kupfer in verschiedenen Elektrolyten und unter verschiedenen Bedingungen beschrieben. Im Folgenden soll jedoch nur auf Vorgänge bei den für diese Arbeit relevanten pH-Werten 9,2 und 12,9 näher eingegangen werden.

#### 4.4.1 Korrosion bei pH = 9,2 in Boratpuffer

Das Löslichkeitsminimum sowohl von CuO als auch von Cu(OH)<sub>2</sub> liegt bei pH  $\approx$  9 [102]. Trotzdem entstehen selbst in boratgepufferten Elektrolyten (pH = 9,2) neben festen auch beträchtliche Mengen an löslichen Korrosionsprodukten [104, 109]. Es gibt keinen Hinweis darauf, dass die sich bildenden Oxid- und Hydroxidschichten borathaltig sind [104].

Werden zur Aufnahme eines zyklischen Voltamogramms nur Potentiale im Bereich um Peak A<sub>I</sub> überstrichen, so sind die anodisch und kathodisch geflossenen Ladungsmengen fast gleich groß. Werden dagegen Cu(II)-Spezies gebildet (Peak A<sub>II</sub>), so ist die beobachtete kathodische Ladung deutlich kleiner als die geflossene anodische [109]. Ursache dafür ist, dass ein Teil der gebildeten löslichen Oxidationsprodukte ins Lösungsinere abdiffundiert und dadurch im Potentialrücklauf nicht wieder reduziert werden kann.

Die Dicke der Cu<sub>2</sub>O-Schicht wird durch einen Potentialanstieg kaum beeinflusst, die der CuO/Cu(OH)<sub>2</sub>-Schicht nimmt dagegen mit wachsendem Potential und zunehmender Zeit zu [104]. Wird die Kupferprobe vor der Aufnahme des zyklischen Voltamogramms vorpolarisiert, so ist die Lage der Oxidationspeaks vom Vorpolarisationspotential unabhängig, während sich die der Reduktionspeaks verändert.

Das Wachstum und die Reduktion von Passivschichten auf einkristallinen Kupfer(111)-Flächen wurden von Maurice et al. [110] mit einem Rastertunnelmikroskop (STM) untersucht. Die Bildung von Cu<sub>2</sub>O beginnt bevorzugt an Stufen des Substrats und führt durch andauerndes Wachstum zu einem vollständigen Umbau der Substratterassen. Der Wachstumsmechanismus basiert auf einer Konkurrenz zwischen Auflösung und Passivierung des Kupfers z. B. dadurch, dass die Kupfer-Auflösung durch Oxidbildung blockiert wird.

Die Keime des gebildeten Duplexfilms weisen keine markante Struktur auf, was einen nicht-kristallinen Charakter nahelegt [110]. Des Weiteren zeigen die STM-Ergebnisse, dass während der Duplexschichtbildung eine hohe Dichte an Kristallisationsstellen vorhanden ist, dass keine Vorzugswachstumsrichtung vorliegt und dass innerhalb einer Stunde keine strukturellen Veränderungen stattfinden. Durch Reduktion lässt sich die Passivschicht wieder vollständig entfernen. Dabei wird die Substratoberfläche durch Bildung von mehratomigen Stufen aufgeraut. Der Ablauf dieses Prozesses setzt das Vorhandensein von Oberflächenbeweglichkeit voraus.

#### 4.4.2 Korrosion bei pH = 12,9

Bei pH = 12,9 werden in noch höherem Maße als bei pH = 9,2 neben festen, auf der Oberfläche haftenden Korrosionsprodukten auch lösliche Substanzen gebildet [16]. Dadurch lässt sich nur ein kleiner Teil der anodisch geflossenen Ladungsmenge beim kathodischen Potentialdurchlauf zurückgewinnen. Außerdem treten die kathodischen Peaks bei Potentialen auf, die deutlich von denen der anodischen Peaks abweichen, was nach Hamilton et al. [111] auf eine irreversible Reaktion hindeutet.

Das bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 mV/sec aufgenommene zyklische Voltammogramm von polykristallinem Kupfer in 0,1 N NaOH weist nach Gomez Becerra et al. [108] zum einen zwei Oxidationspeaks und eine Schulter (A<sub>III</sub>) und zum anderen mindestens drei Reduktionspeaks (C<sub>I</sub> bis C<sub>III</sub>) auf. Peak A<sub>I</sub> wird der Bildung einer Cu<sub>2</sub>O- oder CuOH-Schicht zugeordnet und die Peaks A<sub>II</sub> und A<sub>III</sub> der Entstehung von teilweise löslichen Cu(II)-Hydroxid-

oder -Oxid-Spezies. Nach Hamilton et al. [111] handelt es sich hauptsächlich um  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , das in dem stark alkalischen Elektrolyten teilweise in Lösung geht, bevor der Rest im kathodischen Potentialrücklauf zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  reduziert werden kann. Die Zusammenhänge zwischen den beobachteten Oxidations- und Reduktionspeaks sind jedoch sehr komplex.

Nach De Chialvo et al. [106, 107] wird die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht zumindest teilweise durch einen Auflösungs- und Abscheidungsmechanismus gebildet. Hamilton et al. schließen aus ihrer Beobachtung eines parabolischen Wachstumsgesetzes für die Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ , dass dieser Oxidationsprozess höchstwahrscheinlich diffusionslimitiert ist [111].

Die für einkristallines  $\text{Cu}(111)$  und  $\text{Cu}(100)$  in 0,1 N NaOH bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/sec aufgenommenen zyklischen Voltammogramme sehen praktisch gleich aus; lediglich Peak  $A_I$  spaltet im Fall von  $\text{Cu}(100)$  in zwei Peaks auf [112].



## Teil II

# Experimente und Ergebnisse



## Kapitel 5

# Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten experimentellen Techniken vorgestellt. Zunächst wird die Bestrahlung der Polymerfolien mit schweren Ionen am UNILAC der GSI erläutert, anschließend das chemische Ätzen latenter Ionenspuren. Es folgt eine Beschreibung der Herstellung von Kupfernadeln und von makroskopischen Vergleichsproben. Zum Schluss wird der Ablauf der elektrochemischen Korrosionsmessungen erörtert.

### 5.1 Templatherstellung

Zur Herstellung der Template dient 30  $\mu\text{m}$  dickes Polycarbonat, *Typ Makrofol N* von Bayer, *Leverkusen*, das auch in anderen Stärken erhältlich ist. Die Polymerfolie besitzt eine glatte und eine raue Seite.

#### 5.1.1 Bestrahlung mit schweren Ionen

Alle Bestrahlungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) durchgeführt. Abbildung 5.1 gibt einen Überblick über die dortigen Beschleunigeranlagen. Es stehen im Wesentlichen der universelle Linearbeschleuniger (UNILAC), das Schwerionen-Synchrotron (SIS) und der Experimentier-Speicher-Ring (ESR) zur Verfügung. Ionenenergien werden in der Regel bei Beschleunigern als spezifische Energien (MeV/u, Megaelektronenvolt pro Nukleon) angegeben, da Teilchen mit gleicher spezifischer Energie die gleiche Geschwindigkeit besitzen. Am 120 m langen UNILAC werden spezifische Energien bis 13 MeV/u erreicht, am SIS, welches einen Umfang von 217 m hat, von bis zu 2000 MeV/u [113]. Es können Ionen aller Elemente von Helium bis Uran beschleunigt werden [114].

Sämtliche Proben wurden am Strahlplatz X0 des UNILAC mit einer spezifischen Energie von 11,3 oder 11,4 MeV/u bestrahlt, was einer Eindringtiefe von 100 bis 150  $\mu\text{m}$  in Polymeren entspricht. Für die Bestrahlung im Vakuum wird eine Probenschleuse eingesetzt, die automatisch Magazine mit je 20 Probenhaltern bearbeiten kann. Für diese Arbeit werden drei Lagen Polycarbonatfolie mit einer nominalen Dicke von 30  $\mu\text{m}$  aufeinandergelegt und zu Kreisscheiben mit einem Durchmesser von 50 mm ausgestanzt. Diese Stapel mit einer Gesamtdicke von 90  $\mu\text{m}$  werden in den Probenhaltern fixiert.

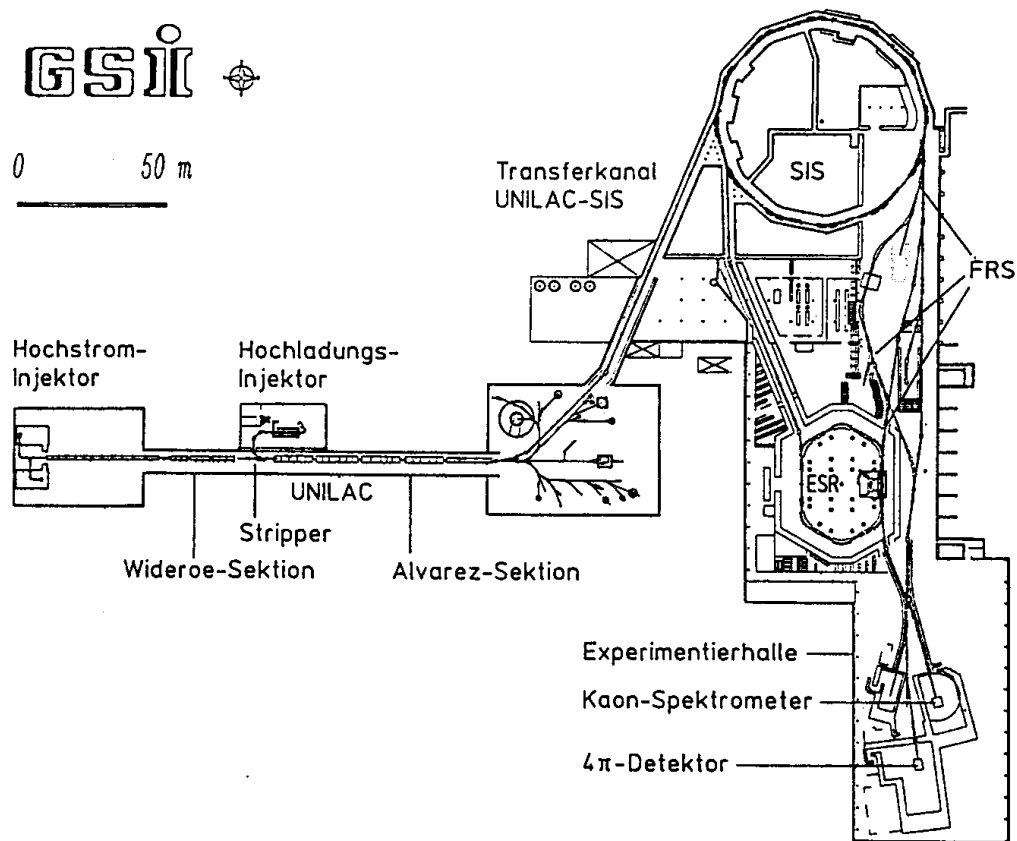


Abbildung 5.1: Beschleunigeranlagen bei der GSI, entnommen aus [113]

Um die Proben auf der gesamten Fläche homogen zu bestrahlen, erfolgt eine Defokussierung des Ionenstrahls mit Hilfe von Quadrupolmagneten. Die Homogenität des Teilchenflusses wird vor der Probenbestrahlung auf einem in den Strahl gefahrenen Leuchtschirm kontrolliert. In dem für diese Arbeit relevanten Fluenzbereich von  $10^4$  bis  $10^8$  Ionen pro  $\text{cm}^2$  lässt sich die Sekundärelektronenemission eines in den Strahl eingefahrenen Dreifolien-detektors zur Fluenzüberwachung verwenden. Die Eichung des Detektors erfolgt indirekt über die Bestrahlung von Testgläsern. Diese werden sofort in verdünnter Flusssäure geätzt und die entstandenen Ätzgruben unter einem Lichtmikroskop ausgezählt. Die Polymere lassen sich nach der Bestrahlung mehrere Jahre lang an Luft aufbewahren.

### 5.1.2 Ätzung latenter Ionenspuren

Nach der Bestrahlung werden die latenten Ionenspuren durch chemisches Ätzen zu zylindrischen Poren entwickelt. Die Ätzung erfolgt bei  $60^\circ\text{C}$  in mit 10 Vol.% Methanol versetzter 6 N Natronlauge. Zur Verbesserung der Oberflächenbenetzung kann zusätzlich ein Detergenz zugegeben werden. Die Lösung wird aus entionisiertem Wasser und analysen- (p. a.-) reinen Chemikalien der Firma Merck hergestellt. Für die Ätzung werden je 5 bis 6 Polymerfolien einzeln in Edelstahlrahmen eingelegt und diese mit ca. 1 cm Abstand in ein Gestell gesteckt. Diese Anordnung soll in Kombination mit starkem Rühren verhindern, dass sich die Reak-



tionsprodukte während des Ätzprozesses an den Polymeroberflächen anreichern. Die Lösung wird für maximal vier Chargen verwendet. Nach der Ätzung werden die Polymerfolien mehrmals in entionisiertem Wasser gespült.

Die Porengröße nimmt linear mit der Zeit zu und ist somit über die Ätzzeit einstellbar. Es werden Poren mit Durchmessern zwischen 1,5 und 0,2  $\mu\text{m}$  hergestellt. Die Bestimmung der genauen Größe erfolgt entweder mit einem Licht- oder einem Rasterelektronenmikroskop (REM) des Typs *XL30* von *Philips*.

## 5.2 Herstellung von Kupfermikrostrukturen

Im nun folgenden Abschnitt werden die einzelnen Schritte zur Herstellung von Kupfernadeln vorgestellt. Werden keine näheren Angaben zu den verwendeten Chemikalien gemacht, so handelt es sich um analysenreine Substanzen der *Firma Merck*. Sowohl zum Ansetzen der Lösungen als auch zum Spülen wird zweifach in Quarzglas destilliertes entionisiertes Wasser verwendet.

### 5.2.1 Abscheidung des Bodens

Zunächst wird die raue Seite der Polymerfolie in einem *Edwards Sputter Coater S150 B* mit einer dünnen Goldschicht besputtert. Dabei bleiben die Porenöffnungen frei. Anschließend wird die Goldschicht elektrochemisch mit Kupfer verstärkt. Zum einen sollen so die Poren auf dieser Seite der Membran verschlossen werden, zum anderen bildet der Kupferboden ein stabiles Substrat für die Metallnadeln, wenn nach dem Füllen der Poren die Polymerfolie weggelöst wird.

Die Abscheidung des Kupferbodens erfolgt galvanostatisch bei Raumtemperatur in der in Abb. 5.2 dargestellten senkrechten Glaszelle. Die Polymerfolie wird, mit der Goldschicht zum Elektrolyten gewandt, am Boden der Zelle eingespannt und dient als Kathode. Das Anziehen der Schrauben muss sehr vorsichtig erfolgen. Sind sie zu locker, läuft der Elektrolyt aus, sind sie zu fest, schlägt die Folie Falten. Die Kathodenfläche ist durch die verwendete Kupfer/Teflon-Schablone begrenzt und beträgt in der Regel 8  $\text{cm}^2$ . Die Anode besteht aus Anodenkupfer und ist konisch geformt, um eine möglichst homogene Abscheidung zu gewährleisten. Anodenkupfer ist mit 0,04 % Phosphor versetztes hochreines Kupfer. Geht es anodisch in Lösung, so soll der Phosphor das Herabfallen einzelner Kupferkörnchen verhindern.

Die Zelle fasst etwa 50 ml Elektrolyt. Es wird entweder eine aus Kupfersulfat und Schwefelsäure hergestellte Lösung oder *Cubadierbad* von *Riedel Galvano- und Filtertechnik* verwendet. Der Elektrolyt wird mit einem von einem Elektromotor angetriebenen Teflonpaddel gerührt. Als Stromquelle dient ein *Labornetzgerät Typ PN 300* von *Grundig*, da der für die spätere Nadelabscheidung verwendete Potentiostat keine ausreichend hohen Ströme liefert. Ist die Abscheidung beendet, wird die Templatfolie aus der Zelle ausgebaut, gut mit Wasser gespült und mit einem fusselfreien Papiertuch abgetrocknet, um die Oxidation des Kupferbodens durch den Luftsauerstoff nicht zu fördern.

Die besten Ergebnisse werden bei einer 30 minütigen Abscheidung aus einem Elektrolyten bestehend aus 125 g/l  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  und 100 g/l 95 bis 97 %iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei einer Stromdichte von 62,5  $\text{mA/cm}^2$  erhalten, vgl. auch Abschnitt 6.2.1.2. Dies entspricht nach

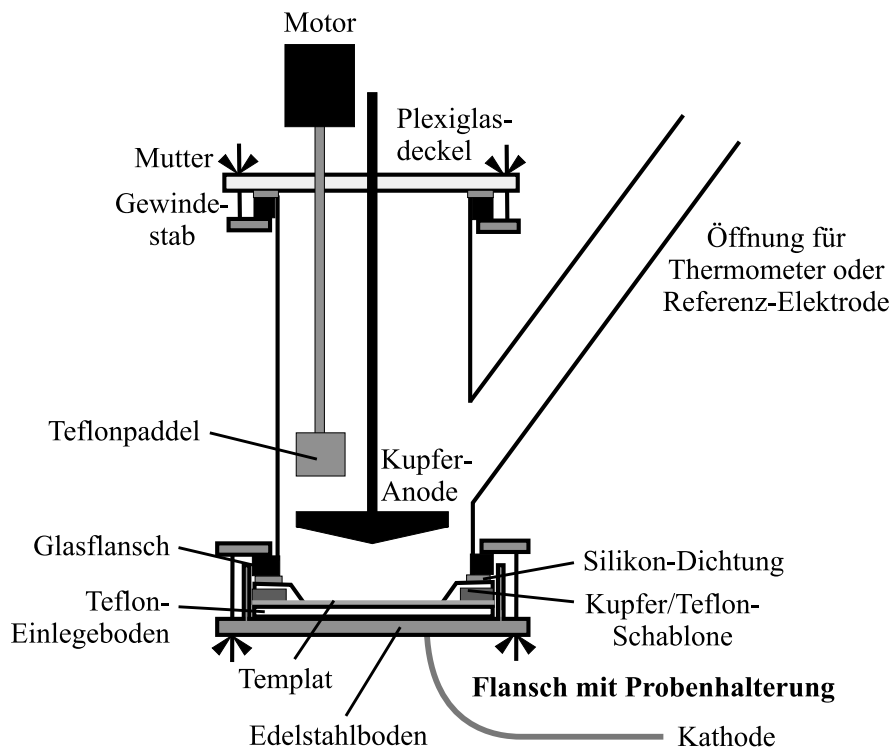


Abbildung 5.2: Senkrechte elektrochemische Zelle zur Abscheidung des Kupferbodens

dem Faradayschen Gesetz 3.2 einer Schichtdicke von ca.  $40 \mu\text{m}$ . Die benötigten Zahlenwerte sind auf Seite 132 tabelliert.

### 5.2.2 Füllen der Poren

In einem weiteren Schritt sollen die Poren elektrochemisch mit Kupfer gefüllt werden. Zu diesem Zweck ist die in Abb. 5.3 B dargestellte „große“ elektrochemische Zelle konstruiert worden. Sie ermöglicht die Verwendung einer Dreielektroden-Messanordnung. Die Polymerfolie wird, mit den Poren zum Elektrolyten gewandt, am seitlichen Flansch befestigt. Eine Teflonschablone begrenzt die Templatoberfläche. Der Kupferboden dient im sich anschließenden Füllprozess als Kathode, ein  $25 \times 25 \times 2 \text{ mm}^3$  großes Stück 99,99 % reines Kupfer von der Firma Goodfellow als Anode. Der Abstand dieser beiden Elektroden beträgt etwa 95 mm. Eine Referenzelektrode mit Schliff verschließt das weite Ende einer Haber-Luggin-Kapillare, welche am Rand der Kathode bis auf ca. 1 mm Abstand an die Polymerfolie herangeführt wird und jeweils mit dem Elektrolyten des Bezugssystems gefüllt ist. Als Referenzelektrode wird entweder eine Ag/AgCl-Elektrode mit 3 mol/l KCl-Bezugselektrolyt oder eine gesättigte Kalomelektrode, beide von der Firma Schott, eingesetzt. Der Elektrolyt wird mit einem Rührfisch durchmischt. Um die im Labor auftretenden Temperaturschwankungen auszugleichen, wird die Lösung in den meisten Fällen mit einem Ministat der Firma Huber auf  $25,0^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$  temperiert.

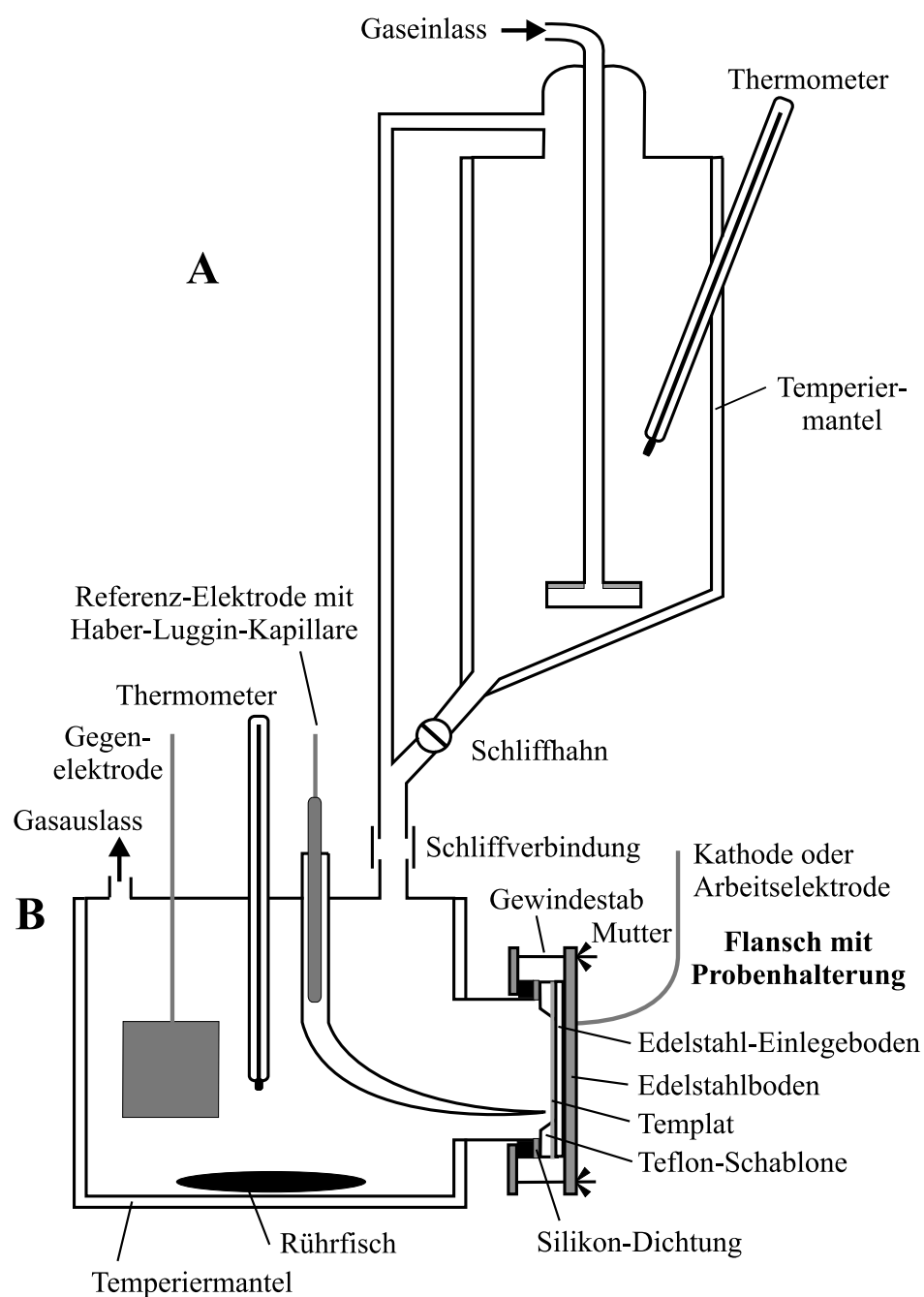


Abbildung 5.3: A) Temperierbarer Tropftrichter, B) „Große“ elektrochemische Zelle

Es werden Elektrolyte mit verschiedenen Konzentrationen an  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet. Wichtig ist es, dass die Lösung die Poren des Templats vollständig benetzt, da ansonsten keine homogene Füllung der Polymerfolie mit Kupfernadeln möglich ist. Zu diesem Zweck zugesetzte 50 g/l Ethanol zeigten keine positive Wirkung. Gute Erfolge werden erzielt, wenn die Lösung vor dem Einfüllen in die elektrochemische Zelle in einen Saugkolben gefüllt und dieser in einem Ultraschallbad mit einer Pumpe evakuiert wird. Die Menge an im Elektrolyten gelöster Luft wird dadurch deutlich reduziert. Ebenso ist es vorteilhaft, die mit dem Elektrolyten gefüllte Zelle vor dem Beginn der Abscheidung mindestens 1 Stunde stehen zu lassen. In dieser Zeit kann die Lösung in die Poren gelangen und das zwischen Referenzelektrode und Kathode mit einem *Digitalmultimeter Typ M-4660A* von *Conrad-Electronic* gemessene Ruhepotential erreicht einen konstanten Wert.

Für die Kupferabscheidung wird ein *Potentiostat/Galvanostat Modell 263 A* von der Firma *EG&G* verwendet, welcher über eine Schnittstellenkarte *Typ PCI-GPIB* der Firma *National Instruments* mit einem Computer verbunden ist. Sowohl die Steuerung des Gerätes als auch die Messwerterfassung erfolgen durch eine im Rahmen dieser Arbeit geschriebene Software. Als Programmiersprache wurde das Entwicklungssystem *LabVIEW Version 5.0 für Windows* von *National Instruments* eingesetzt. Während der Messung werden sowohl die Strom- als auch die Spannungswerte angezeigt und abgespeichert, was ein genaues Verfolgen des Füllprozesses ermöglicht. Die Kupferabscheidung in den Poren erfolgt in der Regel potentiostatisch. Die genauen Bedingungen sind in Kapitel 6 angegeben. Nach der Messung wird die Probe ausgebaut, mit destilliertem Wasser gründlich abgespült und mit Präzisionswischtüchern abgetrocknet.

Sollen die erzeugten Mikrostrukturen anschließend mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht werden, so wird das Polymer in Dichlormethan aufgelöst und die Probe mehrfach gespült. In den meisten Fällen verbleiben die Nadeln für die Korrosionsmessungen im Templat.

### 5.3 Herstellung von makroskopischen Kupferproben

Die Korrosionseigenschaften der Mikrostrukturen sollen mit denen von makroskopischem Kupfer verglichen werden. Dazu eignen sich zwei Arten von makroskopischen Proben, zum einen elektrochemisch abgeschiedenes Kupfer und zum anderen kommerziell erhältliches reines Kupfer.

Die elektrochemische Kupferabscheidung erfolgt in der gleichen „großen“ elektrochemischen Zelle wie das Füllen der Poren, vgl. Abb. 5.3 B. Auch sind der experimentelle Aufbau und die Durchführung weitestgehend identisch. Als Kathode dient eine 99,99 % reine Goldfolie der Firma *Ögussa* mit einem Durchmesser von 50 mm, die anstelle der Templatfolie seitlich an die Zelle angeflanscht wird. Die Begrenzung der Kathodenfläche erfolgt entweder durch eine Teflonschablone oder durch Abkleben mit *Scotch Filament Klebeband Nr. 895*. Als Elektrolyt dient eine Lösung von Kupfersulfat und Schwefelsäure oder *Cubadierbad* von *Riedel Galvano- und Filbertechnik*. Es werden sowohl galvanostatische als auch potentiostatische Abscheidungen durchgeführt.

Das 99,99 % reine Kupfer von der Firma *Goodfellow* soll so vorbereitet werden, dass es sich für die Korrosionsmessung wie die anderen Proben seitlich an die „große“ elektrochemische Zelle anflanschen lässt. Dazu wird zunächst eine Seite des  $25 \times 25 \times 2 \text{ mm}^3$  großen

Kupferstücks durch Aufkleben von *glattem Kupferklebeband mit leitfähigem Acrylklebstoff Nr. 1181* von *Scotch* kontaktiert. Anschließend wird das Kupfer in einer Einbettform von 48 mm Durchmesser in *Epoxidharz L (Härter SF)* der *Firma R&G* so eingegossen, dass der Kontakt frei bleibt. Nach dem Aushärten des Harzes wird das Kupfer auf einer *Handscheifmaschine Phönix β* der *Firma Wirtz-Buehler* mit Schleifscheiben bzw. Diamantschleifpasten verschiedener Körnung poliert.

## 5.4 Korrosionsmessungen

Als Proben für die Korrosionsuntersuchungen dienen entweder die in das Templat eingebetteten Nadeln, freistehende Nadeln, elektrochemisch abgeschiedenes makroskopisches Kupfer oder 99,99 % reines poliertes Kupfer. Die Messungen erfolgen in derselben Zelle wie das Füllen der Poren, vgl. Abb. 5.3 B. Die jeweilige Probe wird seitlich angeflanscht und dient als Arbeitselektrode.

In einigen Fällen wird die gesamte Templatfolie mit den Nadeln wie hergestellt als Probe verwendet. Dabei ist es nachteilig, dass kein Stück unkorrodierte Probe für Untersuchungen am REM zur Verfügung steht. Eine andere Möglichkeit besteht darin, nur einen Teil des gefüllten Templats zu verwenden. In beiden Fällen wird die Elektrodenfläche durch Aufkleben eines 50 mm breiten *Scotch Filament Klebebands Nr. 895* begrenzt, aus dem zuvor ein rundes Loch ausgestanzt wurde. Wird nur ein Stück der Templatfolie verwendet, muss es mit dem Klebeband so auf einem Edelstahlträger fixiert werden, dass dieser später nicht mit dem Elektrolyten in Berührung kommt.

Als Gegenelektrode dient ein  $0,1 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$  großes Platinstück von der *Firma Ögussa*. Entweder wird eine Ag/AgCl-Elektrode mit 3 mol/l KCl-Bezugselektrolyt oder eine gesättigte Kalomelektrode, jeweils versehen mit einer Haber-Luggin-Kapillare, als Referenzelektrode verwendet. Die Kapillare ist stets mit dem Elektrolyten des Bezugssystems gefüllt. Als Elektrolyt dient entweder 0,1 N Natronlauge, die aus einer Ampulle mit bidestilliertem Wasser angesetzt wurde, oder eine gebrauchsfertige Pufferlösung (Natriumtetraborat) von  $\text{pH} = 9,2$ . Die Messungen werden bei  $25,0^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Vor Beginn der Messung wird der Elektrolyt mindestens 3,5 Stunden mit Stickstoff der Qualität 5.0 gespült. Dies ist in der Messzelle nicht möglich, ohne dass die Arbeitselektrode mit Elektrolyt vollgespritzt wird. Deshalb wird die Lösung zunächst in den in Abb. 5.3 A dargestellten Tropftrichter eingefüllt, dort temperiert und mit Stickstoff gespült. Nach ca. 3 h wird die für die Messung vorbereitete Zelle an den Trichter angesteckt und für ca. 30 min ebenfalls mit Stickstoff durchgespült, um die Luft zu verdrängen. Anschließend lässt sich der Elektrolyt durch Öffnen des Schlichthahns in die Zelle ablassen und die Messung wird gestartet. Während der gesamten Messdauer strömt Stickstoff über die Lösung. Die gesamte Glasapparatur ist zur Abschirmung von einem geerdeten Faraday-Käfig umgeben.

Die Korrosionsmessungen werden, wie die Abscheidung der Nadeln, mit einem *Potentiostat/Galvanostat Modell 263 A* der *Firma EG&G* durchgeführt, vgl. Abschnitt 5.2.2. Für die Aufnahme von zyklischen Voltamogrammen wurde ebenfalls eine Software mit *LabVIEW* programmiert. In einigen Fällen wird die Probe vor der eigentlichen Korrosionsmessung bei einem konstanten Potential vorpolarisiert, um die durch Luftoxidation immer vorhandene Oxidschicht zu entfernen. Die Aufnahme der zyklischen Voltamogramme startet im kathodischen Potentialbereich bei  $E_k$  mit einer Wasserstoffentwicklung an der Arbeitselektrode. Es

werden mehrere Potentialzyklen zwischen dem kathodischen und dem anodischen Umkehrpotential  $E_k$  und  $E_a$  mit der Vorschubgeschwindigkeit  $v$  durchlaufen. Die Messung wird beim Potential  $E_k$  beendet.

#### 5.4.1 Stickstoffnachreinigung

Es wurde versucht, den 5.0er Stickstoff nachzureinigen und so den Restsauerstoffgehalt weiter zu senken. Für diesen Zweck bieten sich zwei Reduktionsmittel an, zum einen Vanadium(II)-Ionen und zum anderen Kupferspäne. Die Wirksamkeit des jeweiligen Verfahrens lässt sich durch Messung des Sauerstoffpartialdrucks mit einer Zirkondioxidzelle in einem Rohrofen überprüfen.

Die Vanadium(II)-Salzlösung wird, wie in [115] beschrieben, aus 2 g  $(\text{NH}_4)\text{VO}_3$  und 25 ml konzentrierter HCl angesetzt, mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt und über Zinkamalgam (25 g Zn und 5 Tropfen Hg) in eine Gaswaschflasche gegeben. Nachgeschaltet sind eine Waschflasche mit verdünnter Natronlauge und eine mit destilliertem Wasser. Der Sauerstoffpartialdruck wird bei Ofentemperaturen von 750 bis 1000°C gemessen.

Es zeigt sich eine lineare Abhängigkeit des  $\ln p_{\text{O}_2}$  vom Kehrwert der Ofentemperatur  $1/T$ , wobei sich aus der Geradensteigung die Standard-Bildungsenthalpie von gasförmigem Wasser ermitteln lässt. Es wird also der Sauerstoffpartialdruck der Gleichgewichtsreaktion  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  gemessen. Ein Restgehalt an Sauerstoff ist im Stickstoff enthalten, Wasser wird aus den Gaswaschflaschen mitgeschleppt und Wasserstoff entwickelt sich bei der Reaktion von Zinkamalgam mit Salzsäure. Rückschlüsse auf den Sauerstoffgehalt des Stickstoffs bei Raumtemperatur sind aus dieser Messung nicht möglich. Die Wirksamkeit der Nachreinigung ist nicht überprüfbar.

Als zweite Reinigungsmöglichkeit für Stickstoff bieten sich beheizte Kupferspäne an. Der Stickstoff wird zunächst durch eine mit dem Trockenmittel *Blaugel-Perlen* von *AppliChem* gefüllte Glassäule und anschließend durch eine mit einem Heizband umwickelte Säule mit Kupferspänen geleitet. Das Kupfer oxidiert und der Sauerstoff wird so aus dem Stickstoff entfernt. Vorheriges Trocknen des Gases soll eine zusätzliche Oxidation des Kupfers durch Wasser verhindern. Das Regenerieren der Kupfer-Säule erfolgt durch Reduktion des Oxids mit einer Argon/Wasserstoff-Mischung. Es werden Heizbandtemperaturen zwischen 200 und 400°C getestet.

Prinzipiell ist dieses Verfahren der Stickstoffnachreinigung wirksam. Die im Korrosionsexperiment benötigten Gasströme sind allerdings so groß, dass mit diesem Verfahren insgesamt keine Reinigungswirkung erzielt wird.

Schließlich wurde auf eine zusätzliche Reinigung des Stickstoffs verzichtet. Im Verlauf der zahlreichen Tests konnte jedoch bestätigt werden, dass Luftsauerstoff in hohem Maße durch PVC-Schläuche in das System eindiffundiert. Deshalb wurden ausschließlich Glasapparaturen und Leitungen aus Kupfer verwendet.

## Kapitel 6

# Herstellung von Kupfernadeln – Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Kupferabscheidung in geätzten Ionenspurnmembranen dargestellt. Zunächst ist die durch die Ätzbedingungen einstellbare Geometrie der Poren von Interesse. Anschließend erfolgt eine Optimierung der für eine homogene Abscheidung wichtigen Parameter. Schließlich wird ein Modell für die Kupferabscheidung in Templaten vorgestellt.

### 6.1 Ätzung von Polycarbonatfolien

Zur Auswertung der Strom–Zeit–Kurven nach der elektrochemischen Abscheidung ist es wichtig, dass die geometrischen Parameter, Fluenz und Porendurchmesser, der Templatfolien genau bekannt sind.

Da die Ätzgeschwindigkeit sowohl von dem bei der Bestrahlung verwendeten Ion als auch von der Fluenz abhängt, werden zunächst Testätzungen durchgeführt. Abbildung 6.1 zeigt die Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Ätzzeit für Polycarbonat, das mit  $^{209}\text{Bi}^{25+}$ –Ionen einer spezifischen Energie von 11,3 MeV/u bis zu einer Fluenz von  $1,25 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$  bestrahlt wurde.

Die REM–Aufnahmen in Abb. 6.2 zeigen die glatte und die raue Seite einer Polycarbonatfolie aus dieser Ätzreihe nach einer Ätzdauer von 5 Minuten. Der Porendurchmesser auf der Folienoberfläche beträgt  $630 \text{ nm} \pm 50 \text{ nm}$ . Der Durchmesser im Folieninneren kann davon abweichen. Nach Chakarvarti und Vetter [24] geben galvanisch in diesen Poren abgeschiedene Metallnadeln die Porenform exakt wieder und können zur Bestimmung der Geometrie innerhalb der Poren verwendet werden. Eine typische, in einem solchen Templat hergestellte Kupfernadel ist in Abb. 6.3 zu sehen. Der Porendurchmesser an Anfang und Ende der Nadeln beträgt etwa 600 nm und fällt innerhalb der ersten 2 bis 4  $\mu\text{m}$  auf den im Inneren der Pore konstanten Wert von 450 nm ab.

Werden Proben in einem Magazin kurz hintereinander bestrahlt und in einer Charge gemeinsam geätzt, so haben die Poren in allen Folien den gleichen Durchmesser. Erfolgt die Ätzung unter den gleichen Bedingungen, aber in verschiedenen Chargen, so werden verschiedene Durchmesser erhalten. Diesen Abweichungen entsprechen die in Abb. 6.1 eingezeichneten Fehlerbalken.

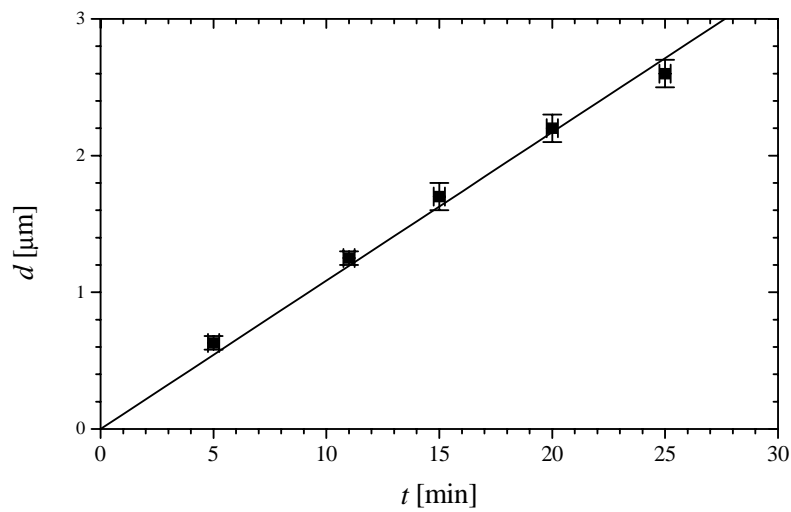


Abbildung 6.1: Porendurchmesser als Funktion der Ätzzeit für 30  $\mu\text{m}$  dickes Polycarbonat. Die Folie wurde mit  $^{209}\text{Bi}^{25+}$ -Ionen der spezifischen Energie 11,3 MeV/u bis zu einer Fluenz von  $1,25 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$  bestrahlt.

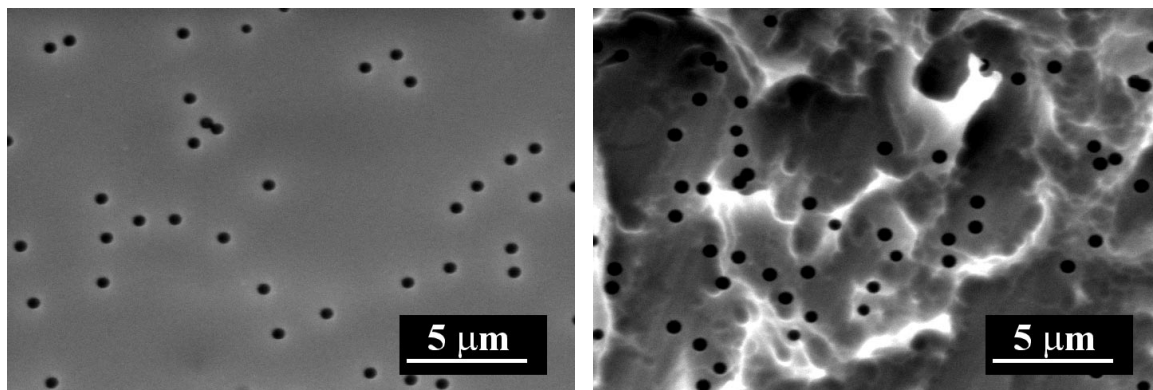


Abbildung 6.2: Die glatte und die raue Seite einer Polycarbonatfolie nach einer Ätzdauer von 5 Minuten

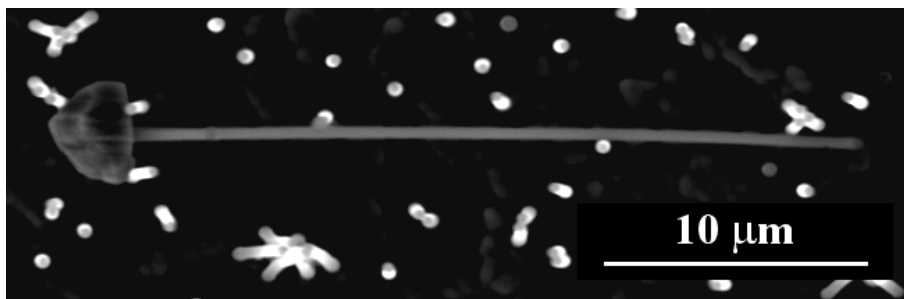


Abbildung 6.3: Geometrie einer umgefallenen Kupfernadel. Die Pore wird durch das abgeschiedene Kupfer exakt abgeformt. Die übrigen Nadeln stehen fast senkrecht auf dem Kupferboden, sodass im Wesentlichen nur ihre Oberseiten als weiße Kreise zu erkennen sind.



## 6.2 Kupferabscheidung in geätzten Ionenspurmembranen

### 6.2.1 Wichtige Parameter und Einflussgrößen bei der Nadelherstellung

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die elektrochemischen Prozesse bei der Abscheidung von Kupfer in geätzten Ionenspurmembranen näher zu untersuchen und zu analysieren. Um aussagefähige Messkurven zu erhalten, sind folgende zwei Punkte von extremer Wichtigkeit. Die Bedingungen, unter denen die Abscheidung stattfindet, müssen genau bekannt sein. Dies gilt für die geometrischen Parameter der Templatfolie, die Zusammensetzung des Elektrolyten, die Temperatur und das Potential an der Arbeitselektrode. Des Weiteren ist es notwendig, dass die Abscheidung homogen in allen Poren der Templatfolie stattfindet. Wie sich Letzteres realisieren lässt, soll nun anhand von einigen Überlegungen und Erfahrungen erläutert werden.

#### 6.2.1.1 Die elektrochemische Zelle

Zunächst wurde eine elektrochemische Zelle konstruiert, die sowohl für die Abscheidung als auch für die Korrosionsmessungen verwendet werden kann. Sie muss unter anderem genügend Platz für eine dritte Elektrode, die Referenzelektrode, bieten.

Anode und Kathode sollen sich gegenüberstehen, damit bei der Abscheidung ein möglichst homogenes elektrisches Feld vorliegt. Die beiden Elektroden lassen sich senkrecht, eine am Zellenboden und eine am Deckel, oder waagrecht, rechts und links, anordnen. Wird die Templatfolie von oben in die Zelle gehängt, ist es für den Elektrolyten sehr schwierig, in die Poren zu gelangen, da die Luft nicht nach oben entweichen kann. Ist sie dagegen am Zellenboden fixiert, so besteht das Risiko, dass Stäubchen, von der Anode abfallende Kupferkörnchen oder andere Verunreinigungen einige der Poren verschließen. Deshalb, und weil die Gesamtkonstruktion so einfacher erschien, wurde eine waagrechte Anordnung der Elektroden gewählt. Der sich daraus ergebende relativ große Abstand zwischen Anode und Kathode begünstigt eine homogene Kupferabscheidung in allen Templatporen, sodass auf eine speziell geformte Anode verzichtet werden kann.

Als Nächstes musste eine Möglichkeit gefunden werden, die Templatfolie nur mit einer Seite dem Elektrolyten auszusetzen. Die Entwicklung eines Probenhalters, in den die Folie eingespannt und der dann als Ganzes in die Zelle gehängt werden kann, scheiterte wegen der Templatgröße an Leckageproblemen. Also wurde ein seitlicher Glasflansch in die Zelle integriert, an den das Templat, gestützt von einem Edelstahlboden, angeschraubt wird. Das Anflanschen des Templats bietet gegenüber einem separaten Probenhalter außerdem den Vorteil, dass die Position des Templats in der Zelle stets die gleiche ist.

Die Haber–Luggin–Kapillare der Referenzelektrode wird durch eine Schliffverbindung in die Zelle eingeführt. Eine Abstandsvariation der Kapillarenspitze zur Probenoberfläche ist durch Drehen der Kapillare im Schliff und durch das Verwenden von Teflonschablonen unterschiedlicher Dicke möglich, vgl. Abb. 5.3 B. Wird stets die gleiche Schablone verwendet und die Kapillare so gedreht, dass sie an die Glaswand des Flansches anstößt, so ist die Lage von Templat und Kapillarenspitze zueinander immer gleich.

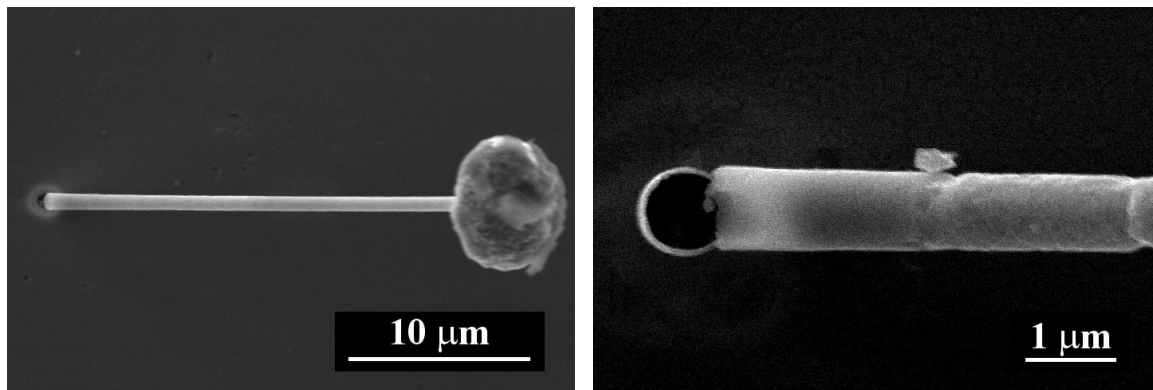


Abbildung 6.4: Abgebrochene Kupfernadeln mit einem Durchmesser von 920 nm. Der kegelförmige Hohlraum an der Nadelbasis erscheint heller als der Rest der Nadel.

#### 6.2.1.2 Die Abscheidung des Metallbodens

Um ein gleichmäßiges Füllen aller Poren eines Templats zu erreichen, ist ein ebener, gut haftender Metallboden sehr wichtig. Seine Hauptaufgabe besteht darin, die Poren auf einer Membranseite zu verschließen. Ohne den Boden kann der Elektrolyt zwischen die Templatfolie und den Edelstahlboden kriechen. Die Kupferabscheidung startet dann in diesem Zwischenraum und infolgedessen beginnt jede Nadel von einem anderen Zeitpunkt an zu wachsen.

Daneben dient der Boden nach dem Auflösen der Polymerfolie als Substrat für die Kupfernadeln. Er muss also eine gewisse Dicke haben, um mechanisch stabil zu sein. Da es Schwierigkeiten bereitet, eine dichte Schicht mit einer Dicke von mehreren hundert Nanometern aufzusputtern, wird in der Regel nur eine dünne Schicht ( $< 100$  nm) aufgebracht, die die Porenöffnungen frei lässt. Diese werden in einem weiteren Schritt durch elektrochemisches Verstärken der aufgesputterten Schicht mit Kupfer verschlossen.

Beim Sputterprozess wird immer auch ein bisschen Gold am Poreneingang auf die Porenwand aufgesputtert. Wird zu Beginn der Kupferabscheidung ein elektrisches Feld angelegt, so konzentrieren sich die Feldlinien auf das Gold an der Wand in der Nähe des Poreneingangs. Erfolgt die Kupferabscheidung schnell, also mit einer hohen Überspannung, so beginnen die Kupfernadeln nicht auf der ganzen Porenfläche zu wachsen, sondern nur vom Gold an der Porenwand aus. Es dauert eine gewisse Zeit, bis Kupfer auf der gesamten Querschnittsfläche der Pore abgeschieden wird. An der Nadelbasis bleibt ein kegelförmiger Hohlraum zurück, was dazu führt, dass die Nadeln nach dem Auflösen der Polymerfolie leicht abbrechen. Beispiele dafür zeigen die beiden REM-Aufnahmen in Abb. 6.4. Der Boden wurde auf die glatte Polymerseite aufgebracht und die Abscheidung erfolgte aus Cubadierbad.

Ein kegelförmiger Hohlraum bleibt auch dann an der Nadelbasis zurück, wenn die aufgesputterte Goldschicht nicht mit Kupfer verstärkt wird. Erfolgt die Abscheidung so lange, bis die Pilzkappen an den Nadelspitzen auf der Polymeroberseite zusammengewachsen sind, so bleiben die Nadeln nach dem Auflösen der Polymerfolie auf der Kupferdeckschicht stehen. Die kegelförmigen Löcher sind dann, wie in Abb. 6.5 gezeigt, sowohl an der Nadelbasis als auch in der dünnen Goldschicht zu sehen. Die Fluenz beträgt hier  $9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$  und der Porendurchmesser  $1,37 \text{ µm}$ . Die Goldschicht wurde auf die raue Polymerseite aufgesputtert und für die Abscheidung Cubadierbad verwendet.

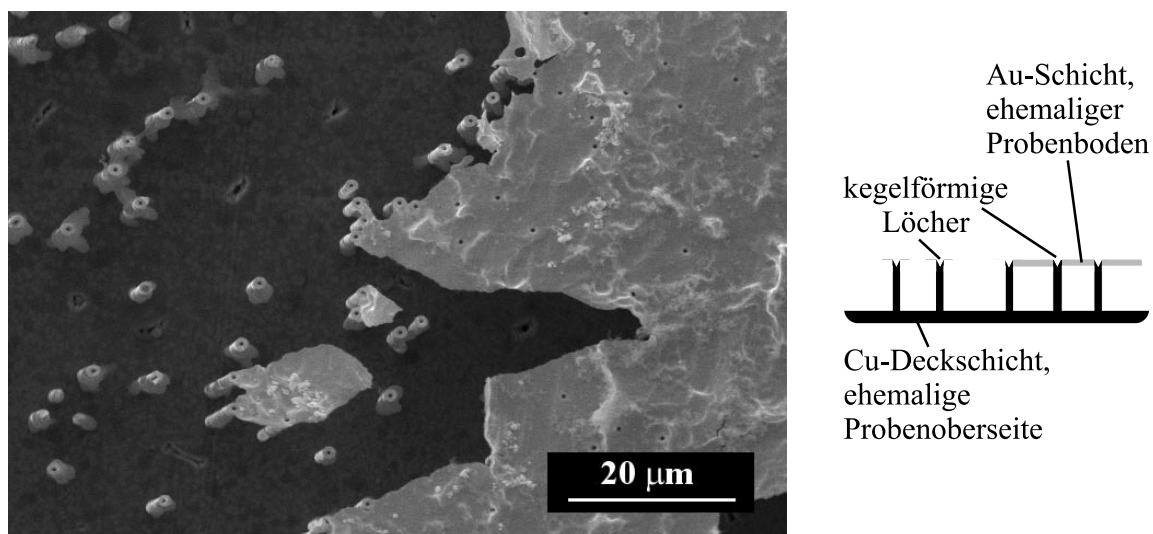


Abbildung 6.5: Nach dem Auflösen des Polymers auf der Kupferdeckschicht (zusammengewachsene Pilzkappen auf der ehemalige Polymeroberseite) stehende Kupfernadeln, vgl. Prinzipskizze. Die kegelförmigen Löcher an der Nadelbasis sind deutlich sichtbar. Rechts im Bild ist noch die auf die raue Polymerseite aufgesputterte Goldschicht zu sehen. Diese hat sich links im Bild bereits von den Nadeln abgelöst.

Um ein zweites Metall zu vermeiden, wurde versucht, zum Sputtern statt Gold Kupfer zu verwenden. Die Kupferschicht löst sich jedoch im Elektrolyten auf, bevor ein elektrochemisches Verstärken gelingt. Ursache dafür ist entweder eine Oxidation der dünnen aufgesputterten Schicht an der Luft oder aber durch den im Elektrolyten gelösten Luftsauerstoff. Es wurde versucht, einen Platindraht als Zusatzanode zu verwenden und diesen bis auf ca. 1 mm an die Kathode heranzuführen. Das Einfüllen des Elektrolyten erfolgte dann bei angelegtem Potential. Aber auch so gelang es nicht, ein Auflösen der dünnen Kupferschicht zu verhindern. Aus diesem Grund wird eine Goldschicht aufgesputtert.

Wichtig bei der elektrochemischen Abscheidung des Kupferbodens ist, dass die Templatfolie wellen- und faltenfrei an die Zelle angeflanscht wird. Ansonsten bleiben die Falten auch bei der Nadelabscheidung erhalten und führen dazu, dass einige der Porenöffnungen zugedrückt werden.

Die Abscheidung des Kupferbodens erfolgte zu Anfang in derselben elektrochemischen Zelle wie das Füllen der Poren, vgl. Abb. 5.3 B. Zunächst wurde, einer Idee von Dobrev [116] folgend, zur Befestigung des Templats am Glasflansch ein mit einem Gewinde versehener Edelstahlboden mit einer Überwurfmutter verschraubt. Letztere war zuvor über den Glasflansch geschoben und mit einem Teflonring hinter der Glaswulst arretiert worden. Beim festen Zudrehen dieser Schraubverbindung konnte es leicht zu einer Faltenbildung in der Templatfolie kommen.

Deshalb wurde die in Abb. 5.3 B dargestellte Art der Befestigung gewählt. Der Edelstahlboden wird auf Gewindestäbe gesteckt und durch vier Muttern am Glasflansch befestigt. Es handelt sich jetzt also um ein Festziehen senkrecht zur Probenoberfläche und nicht um eine drehende Bewegung. Dadurch konnte die Häufigkeit des Auftretens von Wellen im Boden gesenkt werden.

Als Nächstes wurde die im experimentellen Teil, Abschnitt 5.2.1, beschriebene senkrechte Zelle konstruiert. Hier wird die Templatfolie am Zellenboden angeflanscht. Jegliches Risiko, dass sich die Folie beim seitlichen Anflanschen nach unten verzieht und dadurch Wellen bekommt, wird so vermieden. Werden die vier Muttern nicht zu fest angezogen, sind die Template nach dem Abscheiden des Kupferbodens faltenfrei.

Ein weiterer kritischer Punkt ist die Haftung des Metallbodens am Polymer. Im Extremfall fällt der gesamte Metallboden nach dem Verstärken der Goldschicht mit Kupfer einfach vom Polymer ab. Aber auch ein teilweises Ablösen oder durch das Templat hindurch sichtbare dunkle Flecken sind Folgen einer schlechten Haftung. Generell haftet der Metallboden besser auf der rauen Seite der Polymerfolie als auf der glatten.

Die Haftung wird durch die aufgesputterte Goldschicht und die gewählten Parameter bei der Kupferabscheidung beeinflusst. Der Kupferboden sollte aus relativ kleinen Kristallkörnern bestehen, da große Körner sich an ihren Rändern vom Polymer wegwölben. Beeinflussen lässt sich die Kristallitgröße durch die Zusammensetzung des Elektrolyten und die verwendete Stromdichte. Hohe Stromdichten führen zu kleinen Kristalliten. Um dies zu kontrollieren, wird die Abscheidung des Kupferbodens galvanostatisch durchgeführt.

### 6.2.1.3 Die Wahl des Elektrolyten für die Nadelabscheidung

Für die ersten Abscheidungsversuche wurde kommerziell erhältliches Cubadierbad verwendet. Es handelt sich um einen sauren Kupferelektrolyten mit verschiedenen Additiven, die zur Abscheidung einer gleichmäßigen und glänzenden Kupferschicht führen. Hauptnachteil dieses Elektrolyten ist seine unbekannte Zusammensetzung. Ebenso kann nicht ausgeschlossen werden, dass einige der Additive einen Einfluss auf das Korrosionsverhalten der abgeschiedenen Mikrostrukturen haben.

Deshalb werden hauptsächlich einfach zusammengesetzte Elektrolyte, die Kupfersulfat und Schwefelsäure enthalten, verwendet. Der Elektrolyt muss alle Poren gut benetzen, damit das Kupfer homogen im gesamten Templat abgeschieden wird. Die Stromausbeute, bezogen auf die Reaktion  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ , sollte 100% betragen.

Aus diesen Gründen wurde ein Elektrolyt der Zusammensetzung 125 g/l  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , 50 g/l konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 50 g/l Ethanol benutzt, der in Kupfercoulometern zum Einsatz kommt [117]. Der Zusatz von Ethanol erschien auch deshalb günstig, weil eine Verbesserung der Benetzbarkeit von Polyethylenterephthalat (PET) durch Alkohol beobachtet wurde [118]. Mit diesem Elektrolyten lassen sich Poren mit Durchmessern größer als  $1 \mu\text{m}$  problemlos füllen. Ein positiver Einfluss des Ethanolzusatzes konnte allerdings nicht nachgewiesen werden.

Eine gute Benetzung von Poren mit kleineren Durchmessern lässt sich erreichen, indem der Elektrolyt in eine Saugflasche gefüllt und diese dann in einem Ultraschallbad mit einer Pumpe evakuiert wird. Auf diese Weise lässt sich die im Elektrolyten gelöste Luftmenge deutlich reduzieren. Der Zusatz von Ethanol ist hier hinderlich, da der Alkohol bei längerem Pumpen zu sieden beginnt. Der Elektrolyt muss anschließend vorsichtig in die Zelle gegossen und ein zu starkes Rühren vermieden werden, damit nicht gleich wieder neue Luftbläschen in den Elektrolyten gelangen. Mit so behandelten Lösungen wurden im Rahmen dieser Arbeit Template mit Porendurchmessern von 180 nm und größer homogen gefüllt.

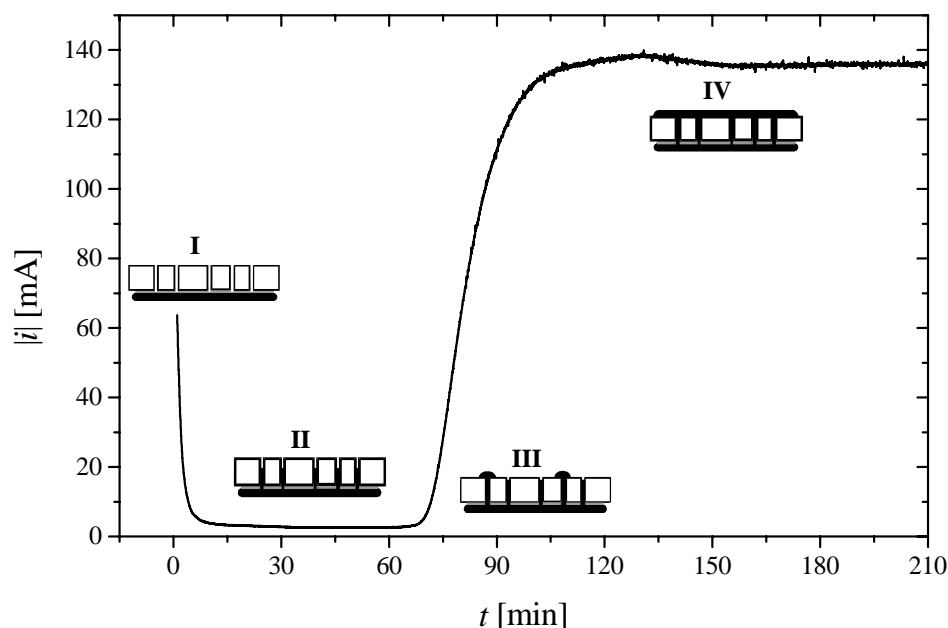


Abbildung 6.6: Strom-Zeit-Kurve für die potentiostatische Kupferabscheidung in einem Templat. Die eingefügten Grafiken I bis IV dienen zur Verdeutlichung der einzelnen Schritte.

## 6.2.2 Ergebnisse zur Kupferabscheidung

Im folgenden Abschnitt wird der Verlauf einer typischen Strom-Zeit-Kurve für die potentiostatische Abscheidung von Kupfer in geätzten Ionenspurmembranen erläutert. Dann werden Ruhepotential und Reproduzierbarkeit bei der Abscheidung aus einem der getesteten Elektrolyte diskutiert.

### 6.2.2.1 Verlauf einer typischen Strom-Zeit-Kurve

Eine typische Strom-Zeit-Kurve, wie sie bei der potentiostatischen Abscheidung von Kupfer erhalten wird, ist in Abb. 6.6 dargestellt. Die Fluenz beträgt  $9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$  und der Porendurchmesser  $1,4 \text{ }\mu\text{m}$ . Auf das Verstärken der aufgesputterten Goldschicht wurde verzichtet. Die dem Elektrolyten Cubadierbad ausgesetzte Templatoberfläche betrug  $8 \text{ cm}^2$ . Die Abscheidung wurde potentiostatisch bei  $-150 \text{ mV}$ , bezogen auf eine gesättigte Kalomel-Elektrode, durchgeführt.

Der Verlauf der Kurve lässt sich wie folgt beschreiben. Direkt nach dem Einschalten der Spannung dient ein Teil des fließenden Stroms zur Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht (I). Der Strom fällt erst stark, später nur noch langsam ab. Während dieser Zeit wird Kupfer in den Poren abgeschieden (II). Sobald die ersten Kupfernadeln die Polymeroberfläche erreicht haben, beginnen Pilzkappen auf der Templatoberfläche zu wachsen und der Strom steigt an, weil die Elektrodenfläche immer größer wird (III). Nach einiger Zeit ist das gesamte Polymer mit Kupfer überwachsen und es wird ein konstanter Strom beobachtet, der dem Abscheidestrom an einer Metallelektrode von der Größe der Templatfolie entspricht (IV).

### 6.2.2.2 Probenherstellung und Reproduzierbarkeit

Zur Herstellung von Proben für die Korrosionsmessungen werden Template mit verschiedenen Fluenzen und Porendurchmessern mit Kupfer gefüllt. Die Abscheidung erfolgt bei Raumtemperatur unter anderem aus einem Elektrolyten der Zusammensetzung 125 g/l (0,5 mol/l)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  und 50 g/l ( $\approx 0,5$  mol/l) konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , vgl. Seite 66. Die Menge an gelöster Luft wird durch Abpumpen im Ultraschallbad reduziert.

Vor der Nadelabscheidung wird im gerührten Elektrolyten gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode ein von Porendurchmesser und Fluenz unabhängiges Ruhepotential  $E_{\text{Ruhe}}$  von  $63 \text{ mV} \pm 2 \text{ mV}$  gemessen. Bezogen auf die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) beträgt  $E_{h,\text{Ruhe}} = E_{\text{Ruhe}} + E_{\text{SCE}} = 304,5 \text{ mV} \pm 2 \text{ mV}$ . Es stellt sich die Frage, ob es sich dabei um das Gleichgewichtspotential der Kupferelektrode  $E_h^0$  handelt, welches sich aus der Nernstschen Gleichung 3.1 berechnen lässt.

$$E_h^0 = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^\ominus + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} \quad (6.1)$$

Für eine Elektrode aus reinem Kupfer gilt  $a_{\text{Cu}} = 1$ . Die Aktivität der Kupferionen  $a_{\text{Cu}^{2+}}$  ist definiert als das Produkt aus der Konzentration und dem Aktivitätskoeffizienten  $a_{\text{Cu}^{2+}} = c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cu}^{2+}}$ . Es lässt sich schreiben:

$$E_h^0 = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^\ominus + \frac{RT}{zF} \cdot \ln c_{\text{Cu}^{2+}} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \gamma_{\text{Cu}^{2+}} \quad (6.2)$$

Durch Einsetzen der oben und der im Anhang auf Seite 132 angegebenen Zahlenwerte folgt für das Gleichgewichtspotential  $E_h^0 = 331,1 \text{ mV} + 12,8 \text{ mV} \cdot \ln \gamma_{\text{Cu}^{2+}}$ . Unter Verwendung des gemessenen Ruhepotentials  $E_{h,\text{Ruhe}} = 304,5 \text{ mV}$  kann daraus der Aktivitätskoeffizient der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zu  $\gamma_{\text{Cu}^{2+}} = 0,13$  berechnet werden. Dieser lässt sich mit dem in der Literatur für 0,5 mol/kg  $\text{CuSO}_4$ -Lösung ( $25^\circ\text{C}$ ) angegebenen mittleren Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{\pm, \text{CuSO}_4} = 0,06$  vergleichen [119]. Wird berücksichtigt, dass sich der Literaturwert auf eine reine Kupfersulfat-Lösung ohne Zusatz von Schwefelsäure bezieht, so ist die Übereinstimmung als gut zu bezeichnen.

Des Weiteren kann das gemessene Ruhepotential mit dem aus der Literatur entnommenen Ruhepotential  $E_{h,\text{Ruhe}} = 316 \text{ mV}$  eines elektrolytisch mit Kupfer überzogenen Kupferblechs bei  $18^\circ\text{C}$  in einem Elektrolyten der gleichen Zusammensetzung verglichen werden [120]. Die Abweichung beträgt lediglich 12 mV. Das gemessene Ruhepotential ist aufgrund dieser beiden Vergleiche mit hoher Wahrscheinlichkeit das Gleichgewichtspotential.

Eine wichtige Frage ist die nach der Reproduzierbarkeit der Kupferabscheidung in den Templatfolien. Zu diesem Zweck werden drei Template mit der gleichen Fluenz und dem gleichen Porendurchmesser unter den gleichen Bedingungen mit Kupfer gefüllt. Die Folien wurden mit  $^{86}\text{Kr}^{11+}$  einer Energie von 11,4 MeV/u bis zu einer Fluenz von  $5,6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$  bestrahlt. Der Porendurchmesser beträgt 1,2  $\mu\text{m}$ .

Die Abscheidung wird bei einem Potential von -50 mV, bezogen auf eine gesättigte Kalomel-Elektrode, durchgeführt. Das entspricht einer Überspannung  $|\eta| = |E - E_{\text{Ruhe}}|$  von  $113 \text{ mV} \pm 2 \text{ mV}$ . Die Stromdichte-Zeit-Kurven für die drei Abscheidungen sind in Abb. 6.7 dargestellt. Die Abscheidung wird gestoppt, sobald die ersten Nadeln die Oberfläche erreicht haben.

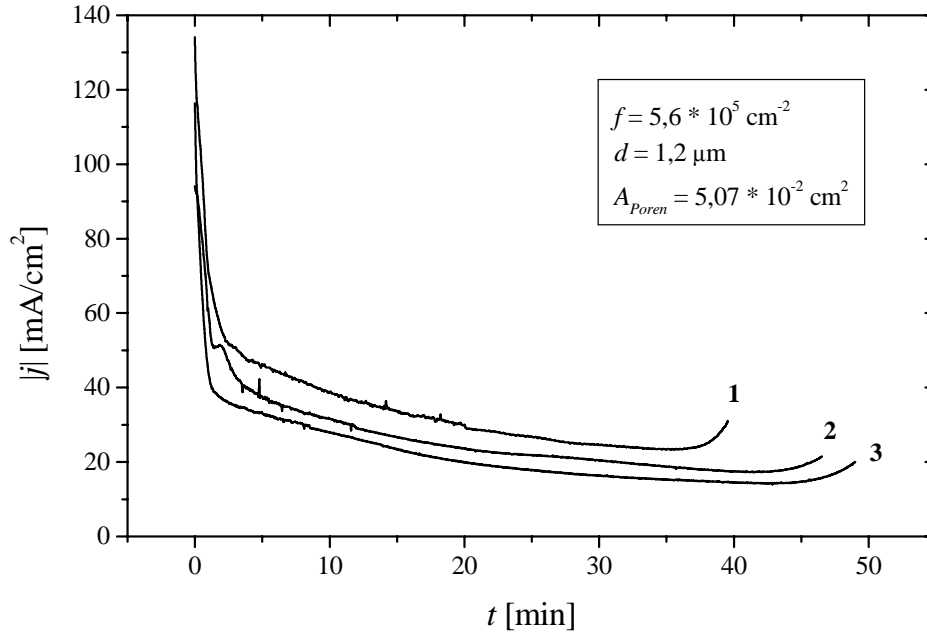


Abbildung 6.7: Stromdichte-Zeit-Kurven für die potentiostatische Kupferabscheidung bei  $E_{\text{SCE}} = -50 \text{ mV}$  in Templatfolien gleicher Geometrie

Eine geringfügig höhere Stromdichte hat eine etwas kürzere Füllzeit zur Folge. Die beobachteten Stromdichten zeigen eine Streuung von etwa 20%. Die Ursachen dafür sind höchstwahrscheinlich Unsicherheiten in Fluenz, Porendurchmesser und Templatdicke oder Luftblasen, die einzelne Poren blockieren. Der Fehler für die Stromdichte lässt sich aus folgenden Einzelfehlern berechnen:

$$\begin{array}{ll}
 f &= 5,6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2} & \Delta f &= 10^4 \text{ cm}^{-2} \\
 d &= 1,2 \text{ } \mu\text{m} & \Delta d &= 0,1 \text{ } \mu\text{m} \\
 A_{\text{ges}} &= 8 \text{ cm}^2 & \Delta A_{\text{ges}} &= 0,02 \text{ cm}^2 \\
 |i| &= 1 \text{ mA} & \Delta i &= 0,01 \text{ mA}
 \end{array}$$

Die Fläche aller Poren wird nach Gl. 2.10 berechnet. Für den maximalen statistischen Fehler gilt:

$$\Delta A_{\text{Poren}} = \left| \pi \cdot \frac{d}{2} \cdot f \cdot A_{\text{ges}} \right| \cdot \Delta d + \left| \pi \left( \frac{d}{2} \right)^2 \cdot A_{\text{ges}} \right| \cdot \Delta f + \left| \pi \left( \frac{d}{2} \right)^2 \cdot f \right| \cdot \Delta A_{\text{ges}} \quad (6.3)$$

Daraus ergibt sich eine Porenfläche von  $A_{\text{Poren}} = 5,07 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \pm 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ . Das entspricht einem relativen Fehler von 19%. Für die Stromdichte gilt  $j = i/A_{\text{Poren}}$  und für den daraus resultierenden Fehler

$$\Delta j = \left| \frac{1}{A_{\text{Poren}}} \right| \cdot \Delta i + \left| \frac{i}{A_{\text{Poren}}^2} \right| \cdot \Delta A_{\text{Poren}}. \quad (6.4)$$

Es ergibt sich  $|j| = 19,7 \text{ mA/cm}^2 \pm 3,9 \text{ mA/cm}^2$ , was einem Fehler von 20% entspricht. Der hauptsächlich durch die Unsicherheiten in der Geometrie bedingte berechnete Fehler stimmt also sehr gut mit dem experimentell gefundenen überein.

## 6.3 Modell für den Kupfer–Abscheidungsprozess in Template

Zunächst werden die Ergebnisse einer systematischen Untersuchung zur Kupferabscheidung in Poren von geätzten Ionenspurmembranen vorgestellt. Aus den bei verschiedenen Überspannungen gemessenen Stromdichte–Zeit–Kurven lassen sich dann Rückschlüsse auf den Ablauf des Abscheidungsprozesses ziehen.

### 6.3.1 Ruhepotential und Wahl des Elektrolyten

Alle in dieser Untersuchung verwendeten Polycarbonatfolien wurden kurz hintereinander im selben Magazin mit  $^{209}\text{Bi}^{25+}$ –Ionen der spezifischen Energie  $11,3 \text{ MeV/u}$  bis zu einer Fluenz von  $1,25 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$  bestrahlt. Die Ätzung erfolgte immer unter den gleichen Bedingungen, aber in verschiedenen Chargen. Bei einer Ätzdauer von 5 Minuten werden so Porendurchmesser zwischen 400 und 450 nm erhalten, vgl. Abschnitt 6.1. Daraus ergibt sich eine nominale Porosität der Template (siehe Gl. 2.11) von 2%, deren relative Abweichung von der effektiven Porosität (siehe Gl. 2.12) nur 1% beträgt. Deshalb wird für Berechnungen die nominale Porosität zu Grunde gelegt.

Es wird eine Elektrolytzusammensetzung gewählt, bei der aufgrund des hohen Säuregehalts der Stofftransport durch Migration gegen den durch Diffusion vernachlässigt werden kann, wie nachfolgende Abschätzungen zeigen. Der Elektrolyt enthält  $62,5 \text{ g/l CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  und  $200 \text{ g/l konz. H}_2\text{SO}_4$  und hat einen pH–Wert von  $-0,2$ .

Die Diffusions– und die Migrationsstromdichte für Kupfer lassen sich aus den Gleichungen 3.20 und 3.21 berechnen. Für die einzelnen Parameter gelten die in Tab. 6.1 und im Anhang auf Seite 132 aufgeführten Zahlenwerte.

Der Konzentrationsgradient in der Nernstscheicht kann mit  $\Delta c = c_{\text{CuSO}_4}$  und  $\Delta x = \delta \approx 10^{-2} \text{ cm}$  zu  $0,025 \text{ mol/cm}^4$  abgeschätzt werden, vgl. [63]. Der Potentialgradient lässt sich zum einen aus einem typischen Wert für die Überspannung  $\Delta \phi = |\eta| \approx 0,16 \text{ V}$  und dem Abstand zwischen Anode und Kathode  $\Delta x = 9,5 \text{ cm}$  (vgl. Seite 56) zu  $0,017 \text{ V/cm}$  abschätzen. Zum anderen kann  $\partial \phi / \partial x$  durch  $|j|/\sigma$  ersetzt werden. Aus der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und einer typischen Stromdichte von  $|j| = 20 \text{ mA/cm}^2$  folgt für den Potentialgradienten ein Wert von  $0,032 \text{ V/cm}$ . Daraus ergibt sich ein nach  $j_m/(j_d + j_m)$  berechneter Migrationsanteil am Gesamtstrom von kleiner 3%.

Vor Beginn der Nadelabscheidung wird im gerührten Elektrolyten bei  $25,0^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$  gegen eine Ag/AgCl–Bezugselektrode ein gut reproduzierbares Ruhepotential  $E_{\text{Ruhe}}$  von  $82 \text{ mV} \pm 2 \text{ mV}$  gemessen.

Bezogen auf die Normal–Wasserstoffelektrode entspricht das  $E_{h,\text{Ruhe}} = E_{\text{Ruhe}} + E_{\text{Ag/AgCl}} = 289 \text{ mV} \pm 2 \text{ mV}$ . Aus der Nernstschen Gleichung 6.2 lässt sich unter Verwendung der in Tab. 6.1 und im Anhang auf Seite 132 angegebenen Zahlenwerte ein Gleichgewichtspotential von  $E_h^0 = 322,2 \text{ mV} + 12,8 \text{ mV} \cdot \ln \gamma_{\text{Cu}^{2+}}$  berechnen. Es stehen keine Vergleichswerte



Parameter	Zahlenwert	Fehler	Einheit	sonst. Angaben
$f$	$1,25 \cdot 10^7$	$\Delta f = 5 \cdot 10^5$	$[\text{cm}^{-2}]$	Bestrahlung
$A_{ges}$	8	$\Delta A_{ges} = 0,05$	$[\text{cm}^2]$	
$c_{\text{CuSO}_4}$	0,25		$[\text{mol/l}]$	Einwaage
$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$\approx 2$		$[\text{mol/l}]$	Einwaage
$d$	400 bis 450	$\Delta d = 10$	$[\text{nm}]$	
$T$	298		$[\text{K}]$	
$l$	30	$\Delta l = 2$	$[\mu\text{m}]$	Foliendicke
$D_{\text{Cu}^{2+}}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$		$[\text{cm}^2/\text{sec}]$	[121]
$\sigma$	0,63		$[\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	[122, 123]

Tabelle 6.1: Übersicht über die bei den systematischen Untersuchungen zur Kupferabscheidung geltenden Parameter

aus der Literatur für das Gleichgewichtspotential oder für den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{\text{Cu}^{2+}}$  in diesem Elektrolyten zur Verfügung. Da die Differenz zwischen dem gemessenen und dem unter der Annahme  $\gamma_{\text{Cu}^{2+}} = 1$  berechneten Potential nur 33 mV beträgt, also ähnlich groß ist wie für den in Abschnitt 6.2.2.2 diskutierten Elektrolyten, ist der Schluss, dass es sich um das Gleichgewichtspotential handelt, auch hier zulässig.

### 6.3.2 Kupferabscheidung bei verschiedenen Überspannungen

Um einen Einblick in die elektrochemische Kinetik zu erhalten, ist es wichtig, den Einfluss der Überspannung  $|\eta|$  auf die Kupferabscheidung zu untersuchen. Die Abhängigkeit der Stromdichte von der Zeit für Überspannungen zwischen 80 und 440 mV ist in Abb. 6.8 dargestellt.

Wie nachfolgende Rechnung zeigt, ist ab einer Überspannung von  $|\eta| = 277$  mV eine Wasserstoffentwicklung thermodynamisch möglich. Das Gleichgewichtspotential für die  $\text{H}_2$ -Entwicklung ist durch die Nernstsche Gleichung 3.1 gegeben. Wird es auf die verwendete Ag/AgCl-Elektrode bezogen, ergibt sich durch Umformen

$$E_{\text{Ag/AgCl}}^0 = -\frac{RT}{zF} \cdot 2,3 \cdot \text{pH} - E_{\text{Ag/AgCl}}. \quad (6.5)$$

Durch Einsetzen der im Anhang auf Seite 132 angegebenen Zahlenwerte und des pH-Werts von 0,2 für den verwendeten Elektrolyten ergibt sich ein Gleichgewichtspotential von -195 mV. Auf eine Überspannung umgerechnet, folgt daraus dann  $|\eta| = |E_{\text{Ag/AgCl}}^0 - E_{\text{Ruhe}}| = 277$  mV. An den meisten Metallelektroden wird jedoch für diese Reaktion eine Überspannung der Größenordnung 1 V [102] beobachtet, weshalb sie hier wohl keine Rolle spielt. In den Experimenten wurden keine Anzeichen einer  $\text{H}_2$ -Entwicklung gefunden.

Bei der Kupferabscheidung nimmt die Stromdichte mit steigender Überspannung zu und die zum vollständigen Füllen der Poren benötigte Zeit ab. Um die für die einzelnen Ätzhargen geringfügig unterschiedlichen Porendurchmesser zu berücksichtigen, wurde in Abb. 6.8 die auf die Fläche der Poren bezogene Stromdichte aufgetragen.

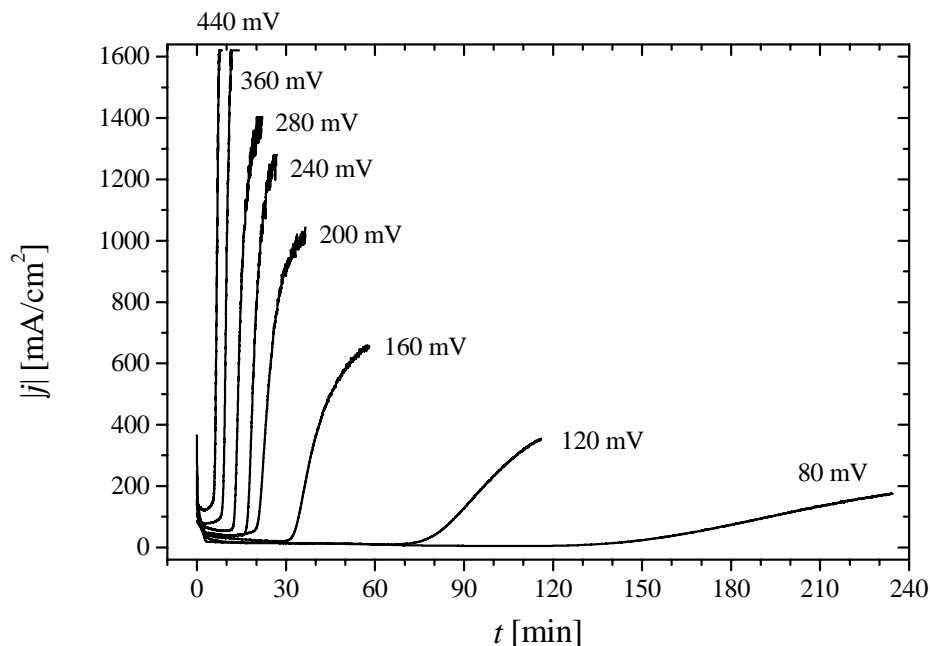


Abbildung 6.8: Bei verschiedenen jeweils konstanten Überspannungen  $|\eta|$  gemessene Stromdichte–Zeit–Kurven für die Kupferabscheidung in Templaten

### 6.3.2.1 Herrscht Gleichgewicht an der Elektrode?

Von Interesse ist die Frage, ob sich während der Abscheidung an der Kathode das elektrochemische Gleichgewicht einstellt. Ist dies der Fall, so kann die Konzentration an der Elektrode  $c_0$  aus der Nernstschen Gleichung 6.2 berechnet werden. Unter der Annahme, dass  $\gamma = 1$  ist, gilt:

$$c_0 = \exp \left\{ \left( E_h^0 - E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^\ominus \right) \cdot \frac{zF}{RT} \right\} \quad (6.6)$$

Das im Experiment verwendete Elektrodenpotential  $E$  bezieht sich auf eine Ag/AgCl–Elektrode und muss nach  $E_h = E + E_{\text{Ag/AgCl}}$  auf eine Normal–Wasserstoffelektrode als Bezugspunkt umgerechnet werden. In allen folgenden Tabellen wird nicht das Elektrodenpotential, sondern die Überspannung angegeben, da letztere unabhängig vom gewählten Bezugssystem ist. Zwischen den beiden Größen besteht der Zusammenhang  $\eta = E - E_{\text{Ruhe}}$ . Für  $|\eta| = 80 \text{ mV}$  berechnet sich  $E_h^0$  nach  $E_h^0 = \eta + E_{\text{Ruhe}} + E_{\text{Ag/AgCl}} = -80 \text{ mV} + 82 \text{ mV} + 207 \text{ mV} = 209 \text{ mV}$ . Einsetzen dieses und der im Anhang auf Seite 132 tabellierten Zahlenwerte in Gl. 6.6 ergibt  $c_0 = 3,71 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ . Verglichen mit der Bulkkonzentration von  $c_\infty = 0,25 \text{ mol/l}$ , kann die Konzentration an der Elektrode also vernachlässigt werden.

Die zwischen Elektrode und Bulkelektrolyt herrschende Konzentrationsdifferenz ist maximal, wenn für die Konzentration an der Elektrode  $c_0 = 0 \text{ mol/l}$  gilt. Kann keine andere elektrochemische Reaktion stattfinden, so führt eine weitere Steigerung der Überspannung zu keiner Erhöhung der Stromdichte. Aus der oben durchgeführten Rechnung geht hervor, dass bereits bei  $|\eta| = 80 \text{ mV}$  eine Konzentration von  $10^{-5} \text{ mol/l}$  an der Elektrode herrscht. Eine andere Reaktion, nämlich eine  $\text{H}_2$ –Entwicklung, ist erst ab  $|\eta| = 277 \text{ mV}$  möglich. Die

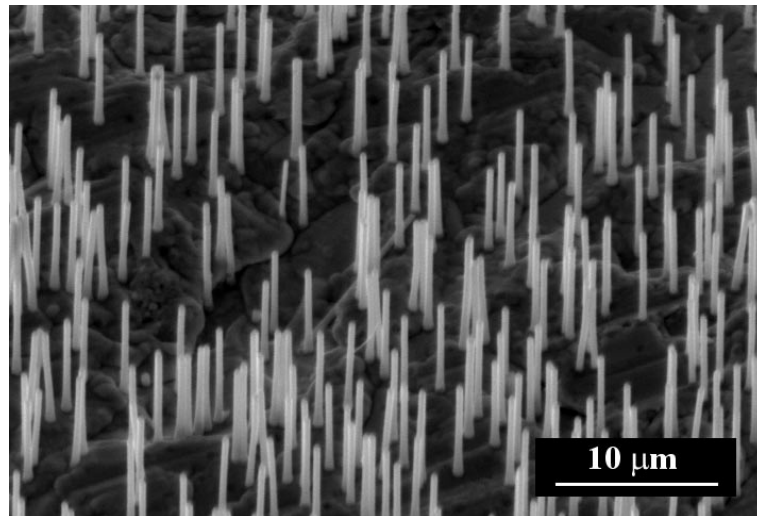


Abbildung 6.9: Kupfernadeln auf einem typischen Metallboden. Die Rauigkeit des Bodens ist eine Replikation der rauen Polymerseite. Geringfügig unterschiedliche Porenlängen sind die Folge.

Experimente zeigen aber deutlich, dass eine Erhöhung der Überspannung zu einer Erhöhung der Stromdichte führt. Daraus lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass an der Elektrode kein Gleichgewicht herrscht.

### 6.3.2.2 Betrachtung der Proben mit dem bloßen Auge

Nach der Abscheidung wird zunächst mit bloßem Auge geprüft, ob die Templatoberfläche gleichmäßig mit Kappen überwachsen ist. Gleichmäßig heißt dabei nicht, dass wirklich alle Nadeln bereits Kappen haben müssen. Dies ist auch nicht zu erwarten, da die Poren, bedingt durch die Rauigkeit der Polymerfolie, unterschiedlich lang sind. Diese Rauigkeit ist mit einer Mikrometerschraube messbar und kann innerhalb einer Polymerfolie zu Dickeunterschieden von bis zu  $4\text{ }\mu\text{m}$  führen. Die Nadelbasis befindet sich auf der mit Kupfer verstärkten rauen Seite der Polymerfolie. Abbildung 6.9 zeigt einen typischen Metallboden mit Nadeln.

Haben sich die ersten Kappen gebildet, so wird das meiste Kupfer dort abgeschieden und die Nadeln, die sich noch innerhalb der Poren befinden, wachsen nur sehr langsam weiter. Sind die Nadeln ohne Kappen nicht systematisch in einem Bereich, sondern gleichmäßig verteilt auf der gesamten Oberfläche zu finden, so werden die Template als homogen gefüllt bezeichnet.

Für Überspannungen zwischen 80 und 160 mV sind die Oberflächen gleichmäßig mit Kappen bewachsen, die das Licht reflektieren und dadurch glitzern. Ist  $|\eta| \geq 200\text{ mV}$ , dann sehen die Kappen auf der Oberfläche samtartig und matt aus. Mit höher werdender Überspannung zeichnet sich auf der Templatoberfläche immer deutlicher der Bereich ab, in dem die Haber-Luggin-Kapillare das elektrische Feld zwischen Anode und Kathode stört. In diesem Bereich sind die Kappen deutlich kleiner oder fehlen ganz. Generell sieht die Probenoberfläche für höhere Überspannungen inhomogener aus.

### 6.3.2.3 Analyse der Stromdichte–Zeit–Kurven

Weitere Kriterien für die Homogenität der Abscheidung liefern die Stromdichte–Zeit–Kurven. Ist der Übergang vom Bereich leicht abfallender Stromdichte (Nadelwachstum) zum starken Anstieg (Kappenbildung) scharf, so ist die Abscheidung in der Regel homogen. Viele Nadeln erreichen gleichzeitig die Oberfläche und die Kappen beginnen zu wachsen. Bei kleinen Überspannungen ( $\approx 80$  mV) steigt die Stromdichte, bedingt durch die geringe Wachstumsgeschwindigkeit, so langsam an, dass sich dieses Kriterium schlecht anwenden lässt. Ist die Abscheidung sehr inhomogen, erreichen also in verschiedenen Regionen der Probe die Nadeln zu unterschiedlichen Zeiten die Oberfläche, so zeigt die Kurve im Bereich des Nadelwachstums eine „Badewannenform“. Dies ist besonders deutlich an bei  $|\eta| = 360$  mV und  $|\eta| = 440$  mV aufgenommenen Stromdichte–Zeit–Kurven zu sehen, vgl. Abb. 6.8.

Das zuverlässigste Kriterium für eine homogene Kupferabscheidung in allen Poren liefert ein Vergleich der geflossenen Ladungsmenge  $Q_{exp}$  mit der aus dem Faradayschen Gesetz 3.2 ermittelten Soll–Ladung  $Q_{theo}$ . Die experimentelle Ladung lässt sich durch Integration der Stromdichte–Zeit–Kurve von Null bis zum Beginn des starken Anstiegs der Stromdichte, z. B. mit dem Programm *Microcal Origin Version 5.0*, erhalten. Die Berechnung der theoretisch zum Füllen der Poren benötigten Ladungsmenge erfolgt nach

$$Q_{theo} = \frac{zF\rho_{Cu}V}{M_{Cu}}. \quad (6.7)$$

Das Volumen lässt sich, nach  $V = A_{Poren} \cdot l$  berechnen, wobei für  $A_{Poren}$  Gl. 2.10 gilt.

Tabelle 6.2 gibt einen Überblick über die experimentell gefundenen und die theoretisch berechneten Ladungsmengen. Der prozentuale Füllungsgrad der Poren  $Q_{exp}/Q_{theo}$  bestätigt den mit bloßem Auge gewonnenen ersten Eindruck, dass die Homogenität der Füllung mit zunehmender Überspannung abnimmt. Während für  $|\eta| = 80$  mV ein Füllungsgrad von 100% erreicht wird, beträgt er bei der höchsten hier verwendeten Überspannung von  $|\eta| = 440$  mV nur noch 55%.

Sowohl für die theoretisch berechnete Ladungsmenge als auch für die während der Abscheidung gemessene Stromdichte ergeben sich durch die Unsicherheiten in der Templatgeometrie statistische Fehler. Der maximale Fehler für  $A_{Poren}$  kann aus den in Tab. 6.1 aufgeführten Werten nach Gl. 6.3 berechnet werden. Für den Durchmesser  $d$  wird ein Wert von 450 nm angenommen. Die Fläche aller Poren ergibt sich zu  $A_{Poren} = 0,159 \text{ cm}^2 \pm 0,014 \text{ cm}^2$ , was einem relativen Fehler von 9% entspricht. Der Fehler, der aus der Unsicherheit bei der Strommessung resultiert, ist dagegen klein, vgl. Abschnitt 6.2.2.2.

Bei der Berechnung der Ladungsmenge nach Gl. 6.7 ist die einzige fehlerbehaftete Größe das Volumen  $V$ , welches nach  $V = A_{Poren} \cdot l$  berechnet wird. Der daraus resultierende Fehler wird nach

$$\Delta V = |A_{Poren}| \cdot \Delta l + |l| \cdot \Delta A_{Poren} \quad (6.8)$$

zu  $V = 4,77 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \pm 7,38 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$  berechnet. Der relative Fehler für  $V$  und damit auch für  $Q_{theo}$  beträgt damit 15%.

In den Experimenten wird bei den für eine gegebene Überspannung in verschiedenen Messungen beobachteten Stromdichten ein Fehler von bis zu 20% gefunden. Alle Messkurven sind in Anhang A wiedergegeben.

Probe	$ \eta $ [mV]	$d$ [nm]	$A_{Poren}$ [cm <sup>2</sup> ]	$Q_{theo}$ [C]	$Q_{exp}$ [C]	$Q_{exp}/Q_{theo}$ [%]
594(II) <sup>‡</sup>	80	450	0,160	12,9	13,0	101
595(II) <sup>‡</sup>	120	450	0,160	12,9	10,8	84
601(II)	120	430	0,146	11,8		
602(II)	120	430	0,146	11,8		
592(III)	120	400	0,126	10,2		
592(I)	120	400	0,126	10,2		
596(II) <sup>‡</sup>	160	450	0,160	12,9	9,4	73
599(II) <sup>‡</sup>	200	430	0,146	11,8	7,6	64
596(III)	200	410	0,133	10,7	6,0	56
598(II) <sup>‡</sup>	240	450	0,160	12,9	7,3	57
595(I)	240	400	0,126	10,2	5,8	57
596(I)	240	400	0,126	10,2	6,1	60
600(II) <sup>‡</sup>	280	430	0,146	11,8	6,5	60
597(III)	280	410	0,133	10,7		
598(III)	280	410	0,133	10,7		
593(I) <sup>‡</sup>	360	400	0,126	10,2	5,5	54
594(I) <sup>‡</sup>	440	400	0,126	10,2	5,6	55

Tabelle 6.2: Vergleich der bei verschiedenen Überspannungen experimentell und theoretisch ermittelten Ladungsmengen beim Füllen von Templaten. Der Probenname setzt sich aus der GSI-Bestrahlungsnummer und der Folienposition im Stapel (I bis III) während der Bestrahlung zusammen. Für die mit <sup>‡</sup> gekennzeichneten Proben sind die Stromdichte-Zeit-Kurven in Abb. 6.8 eingezeichnet. Alle benötigten Zahlenwerte können Tab. 6.1 oder dem Anhang, Seite 132 entnommen werden. Die Werte für  $Q_{exp}$  und  $Q_{exp}/Q_{theo}$  fehlen für die Proben, bei denen die Abscheidung vor dem Stromanstieg abgebrochen wurde.

#### 6.3.2.4 Die Mikrostrukturen im Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die entstandenen Kupfernadeln selbst sind nur unter einem Rasterelektronenmikroskop (REM) sichtbar. Nach dem Auflösen des Polymers lässt sich die Kristallinität der Nadeln und Kappen in Abhängigkeit von der zur Abscheidung verwendeten Überspannung analysieren, siehe Abb. 6.10 und Abb. 6.11.

Für Überspannungen zwischen 80 und 160 mV haben sich auf den Kupfernadeln Kappen mit Facetten gebildet, vgl. Abb. 6.10. Dies ist die Ursache dafür, dass die Probenoberfläche im Licht glitzert. Bei Überspannungen von 240 mV und größer sehen die Kappen wie raue „Pilzköpfe“ aus. Bei  $|\eta| \approx 200$  mV können sowohl „Pilzköpfe“ als auch einzelne facettierte Kappen beobachtet werden.

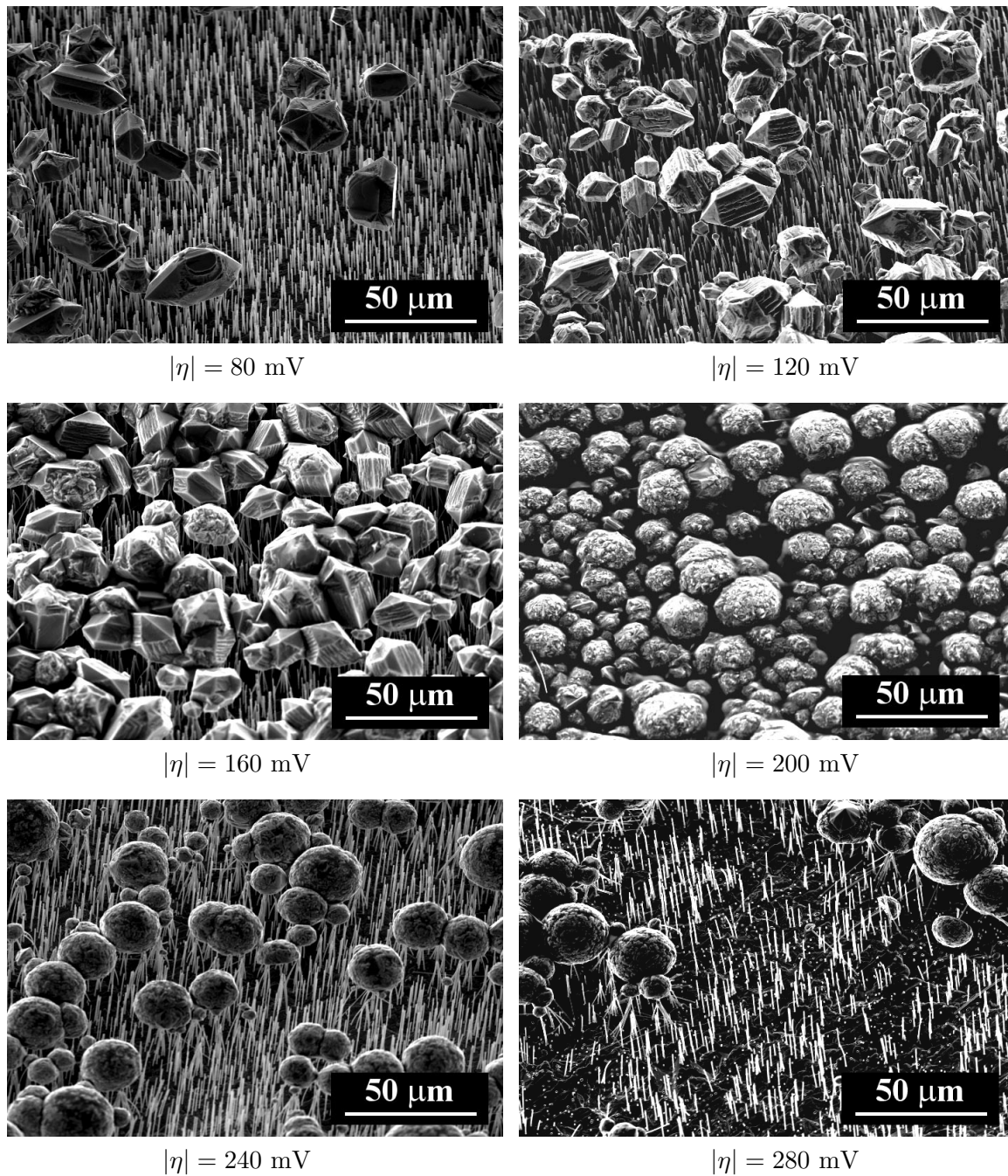


Abbildung 6.10: Kristallinität der entstandenen Mikrostrukturen in Abhängigkeit von der zur Abscheidung verwendeten Überspannung

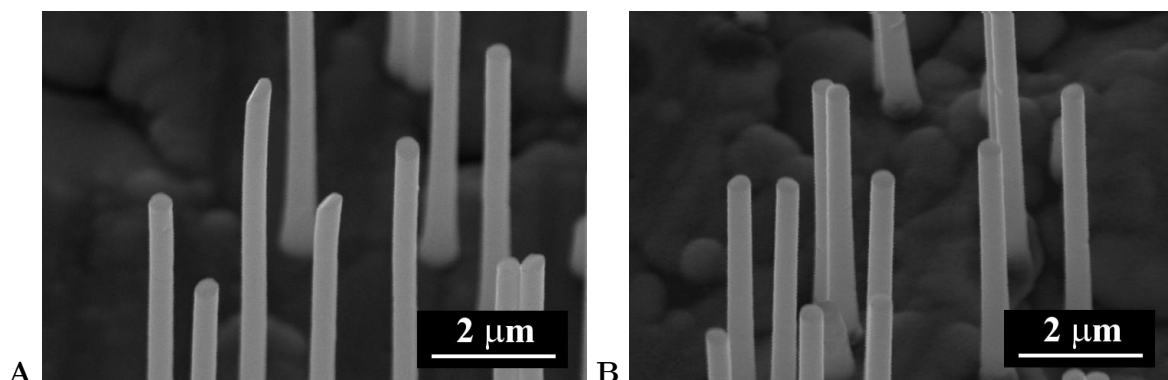


Abbildung 6.11: Kristallinität der Kupfernadeln, wenn die Abscheidung bei etwa halb gefüllten Poren gestoppt wird. A: Probe 592(III),  $d = 400$  nm,  $|\eta| = 120$  mV, B: Probe 598(III),  $d = 410$  nm,  $|\eta| = 280$  mV

Werden für die Abscheidung Überspannungen von 280 mV und größer verwendet, so wird das Kupfer an der Nadelbasis so schnell abgeschieden, dass die Nadeln nach dem Auflösen des Polymers an dieser Stelle sehr leicht abbrechen. Ursache dafür ist vermutlich das kegelförmige Loch, das sich an dieser Stelle bilden kann, vgl. Abschnitt 6.2.1.2.

Haben sich auf den ersten Nadeln Kappen gebildet, so wachsen die Drähte, welche die Templatoberfläche noch nicht erreicht haben, nur noch langsam weiter. Dadurch kann sich die Kristallinität und damit das Erscheinungsbild der Nadeln ändern. Sollen bei verschiedenen Überspannungen hergestellte Nadeln sorgfältig miteinander verglichen werden, muss deshalb die Abscheidung gestoppt werden, bevor die ersten Kappen zu wachsen anfangen.

Abbildung 6.11 zeigt Nadeln, die nur etwa die halben Poren ausfüllen. Beträgt die Überspannung 120 mV (Abb. 6.11 A), so sind einige Nadelspitzen deutlich facettiert. Bei  $|\eta| = 280$  mV (Abb. 6.11 B) werden keine Facetten beobachtet und etliche Nadeln sind entweder abgebrochen oder deutlich kürzer gewachsen. Die beobachtete Kristallinität der Nadeln deckt sich in diesen beiden Fällen mit der bei den Kappen beobachteten, vgl. Abb. 6.10.

Das Erscheinungsbild der Kappen und Nadelspitzen gibt nach Dobrev et al. [33] einen ersten Hinweis auf die Struktur der entstandenen Nadeln. Werden Facetten beobachtet, so deutet dies auf eine einkristalline Struktur der Nadeln hin, vgl. Toimil Molares et al. [124]. Durch Vergleiche mit den beiden oben zitierten Arbeiten, kann gefolgert werden, dass die bei  $|\eta| > 200$  mV erhaltenen Nadeln polykristallin sind, während die bei  $|\eta| < 200$  mV hergestellten Nadeln aus großen Kristalliten bestehen oder zum Teil sogar einkristallin sein könnten. Genaue Aussagen sind jedoch nur durch die Aufnahme von Elektronen-Beugungsbildern möglich.

### 6.3.3 Elektrochemisches Modell

Eine wichtige Frage ist, wie die Abscheidung von Kupfer in geätzten Ionenspurmembranen abläuft. Was bestimmt den Prozess? Wie kann die Form der Strom-Zeit-Kurven verstanden werden?

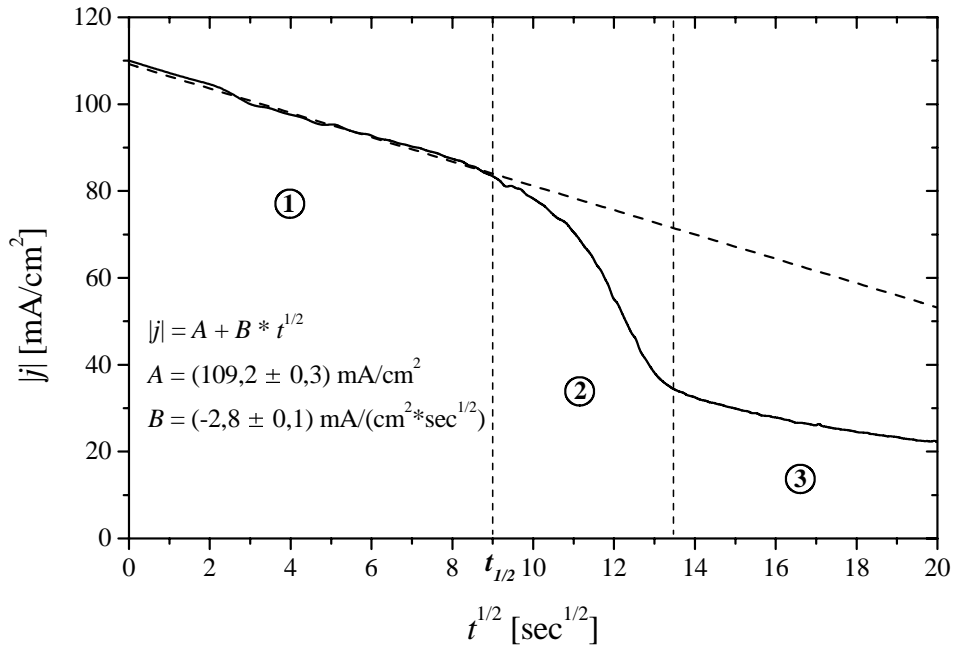


Abbildung 6.12: Auftragung der Stromdichte gegen  $\sqrt{t}$  für Probe 595(II),  $|\eta| = 120$  mV, und Extrapolation auf  $t = 0$  zur Ermittlung der reinen Durchtrittsströmdichte. Bereich 1: Durchtrittskontrolle, Bereich 2: Übergangsbereich, Bereich 3: Diffusionskontrolle

### 6.3.3.1 Kleine Zeiten - Durchtrittskontrolle

Da sich zur Zeit  $t = 0$  noch kein Konzentrationsgradient ausgebildet haben kann, unterliegt die Abscheidung einer reinen Durchtrittskontrolle, vgl. Abschnitt 3.2.3. Treten Durchtritts- und Diffusionsüberspannung gemeinsam auf, so gilt für kleine Zeiten Gl. 3.69 und eine Auftragung von  $|j|$  gegen  $\sqrt{t}$  ergibt eine Gerade. Durch Extrapolation auf  $t = 0$  kann die reine Durchtrittsströmdichte  $|j(0)|$  bei einer gegebenen Überspannung ermittelt werden.

Am Beispiel der Abscheidungskurve für Probe 595(II) bei  $|\eta| = 120$  mV in Abb. 6.12 wird das Vorgehen zur Ermittlung der reinen Durchtrittsströmdichte illustriert. Das einfache Ablesen der Stromdichte bei  $t = 0$  aus der Stromdichte-Zeit-Kurve kann dazu führen, dass eine zu hohe Stromdichte erhalten wird, weil ein Teil des zu Anfang fließenden Stromes zur Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht dient. Die analog bei Überspannungen zwischen 80 und 440 mV bestimmten reinen Durchtrittsströmdichten sind in Tab. 6.3 aufgelistet. Der angegebene Fehler gibt die Abweichungen an, die erhalten werden, wenn der zur Anpassung verwendete lineare Bereich verschieden groß gewählt wird. Der Fehler der Geradenanpassung selbst ist deutlich geringer.

Alle betrachteten Überspannungen sind groß gegen  $RT/F = 25,7$  mV. Deshalb wird bei einer Auftragung von  $\ln |j(0)|$  gegen  $|\eta|$  die in Abb. 6.13 gezeigte Tafel-Gerade erhalten. Die in Tab. 6.3 angegebenen Fehler entsprechen Fehlerbalken, die sich noch innerhalb des Symbols befinden, und sind signifikant kleiner als die Abweichungen zwischen verschiedenen Messungen.



Probe	$ \eta $ [mV]	$\sqrt{t_{1/2}}$ [ $\sqrt{\text{sec}}$ ]	$t_{1/2}$ [sec]	$ j(0) $ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\partial j(0) /\partial\sqrt{t}$ [mA/(cm <sup>2</sup> $\sqrt{\text{sec}}$ )]
594(II)	80	8	64	$89,9 \pm 1,9$	$-2,5 \pm 0,6$
595(II)	120	9	81	$109,2 \pm 0,4$	$-2,8 \pm 0,1$
601(II)	120	9	81	$101,2 \pm 0,8$	$-2,8 \pm 0,3$
602(II)	120	9	81	$109,6 \pm 1,7$	$-4,0 \pm 0,5$
592(III)	120	9	81	$103,5 \pm 1,7$	$-3,0 \pm 0,5$
592(I)	120	9	81	$127,3 \pm 1,1$	$-3,8 \pm 0,3$
596(II)	160	7,5	56	$110,7 \pm 0,7$	$-2,7 \pm 0,2$
599(II)	200	6,5	42	$145,1 \pm 1,8$	$-6,1 \pm 0,7$
596(III)	200	6,5	42	$119,5 \pm 5,0$	$-3,6 \pm 1,9$
598(II)	240	4	16	$146,3 \pm 2,3$	$-8,9 \pm 1,5$
595(I)	240	4,5	20	$154,0 \pm 1,3$	$-6,6 \pm 0,7$
596(I)	240	6	36	$171,7 \pm 5,5$	$-11,6 \pm 2,0$
600(II)	280	5	25	$180,6 \pm 5,0$	$-8,6 \pm 2,5$
597(III)	280	4	16	$189,9 \pm 11$	$-10,9 \pm 7,0$
598(III)	280	4,5	20	$153,5 \pm 6,2$	$-9,6 \pm 3,4$
593(I)	360	4,5	20	$243,9 \pm 2,6$	$-27,6 \pm 1,6$
594(I)	440	2,8	8	$320,3 \pm 19$	$-32,7 \pm 17$

Tabelle 6.3: Durch Extrapolation erhaltene reine Durchtrittsströmdichten  $|j(0)|$  für verschiedene Überspannungen  $|\eta|$ . Zur Anpassung einer Geraden wird der Bereich zwischen  $0 \leq t \leq t_{1/2}$  verwendet.

Wie in Abschnitt 3.2.1.4 erläutert, laufen bei der Kupferabscheidung zwei verschiedene Durchtrittsreaktionen nacheinander ab, weshalb die Tafel-Gleichung für kathodische Überspannungen

$$\ln |j(0)| = \ln(2 \cdot j_{0,2}) + \frac{(1 - \alpha_2)F}{RT} |\eta_D| \quad (3.17)$$

lautet. Aus dem Achsenabschnitt  $A$  lässt sich die Austauschstromdichte  $j_{0,2}$  und aus der Steigung  $B$  der Durchtrittsfaktor  $\alpha_2$  für die zweite Teilreaktion  $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+$  bestimmen. Die Werte für  $A = 4,26 \pm 0,05$  und  $B = 0,0033 \pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ mV}^{-1}$  werden Abb. 6.13 entnommen.

$$j_{0,2} = \frac{1}{2} \cdot e^A = 35,40 \text{ mA/cm}^2$$

$$\alpha_2 = 1 - \frac{BRT}{F} = 0,915$$

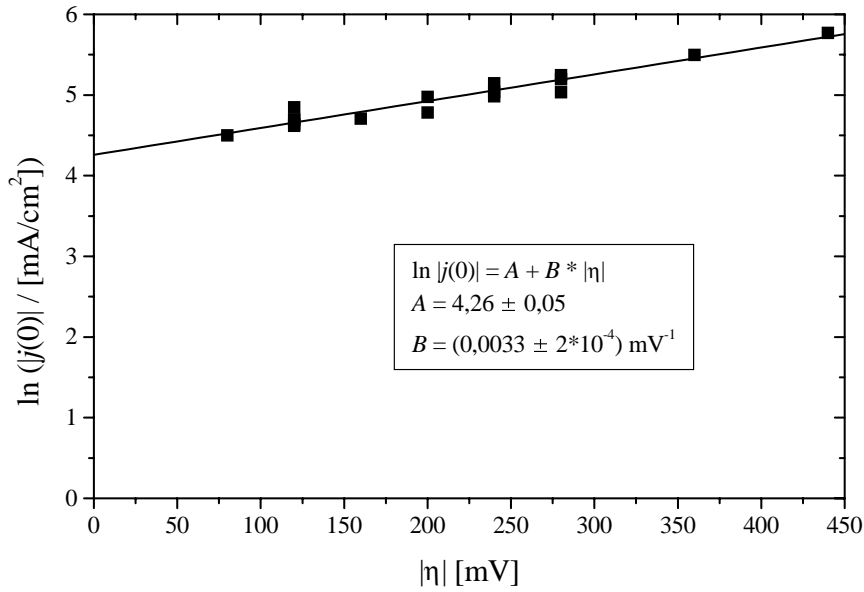


Abbildung 6.13: Tafel-Gerade für die Kupferabscheidung. Die Ermittlung der reinen Durchtrittsströmdichten  $|j(0)|$  wird im Text erläutert.

Die statistischen Fehler für  $j_{0,2}$  und  $\alpha_2$  lassen sich nach

$$\Delta j_{0,2} = \left| \frac{1}{2} \cdot e^A \right| \cdot \Delta A = 1,84 \text{ mA/cm}^2$$

$$\Delta \alpha_2 = \left| \frac{RT}{F} \right| \cdot \Delta B = 5,14 \cdot 10^{-3}$$

berechnen, sodass für die Austauschstromdichte ein relativer Fehler von 5% und für den Durchtrittsfaktor von 1% erhalten wird.

Zum Vergleich seien die von Mehdizadeh et al. [88] für einen Elektrolyten der Zusammensetzung 0,25 mol/l  $\text{CuSO}_4$  und 0,5 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gemessenen Werte von  $j_0 = 4,11 \text{ mA/cm}^2$  und  $\alpha_2 = 0,67$  angegeben. Die hier experimentell ermittelten Werte haben also die richtige Größenordnung. Die Zahlenwerte für die Austauschstromdichte sind nicht unbedingt vergleichbar, da nach Gl. 3.8  $j_0$  unter anderem auch von der Konzentration der ad-Atome an der Elektrodenoberfläche abhängt. Diese Größe wird durch die Beschaffenheit der Elektrode bestimmt und kann sich für verschieden hergestellte Elektroden stark unterscheiden.

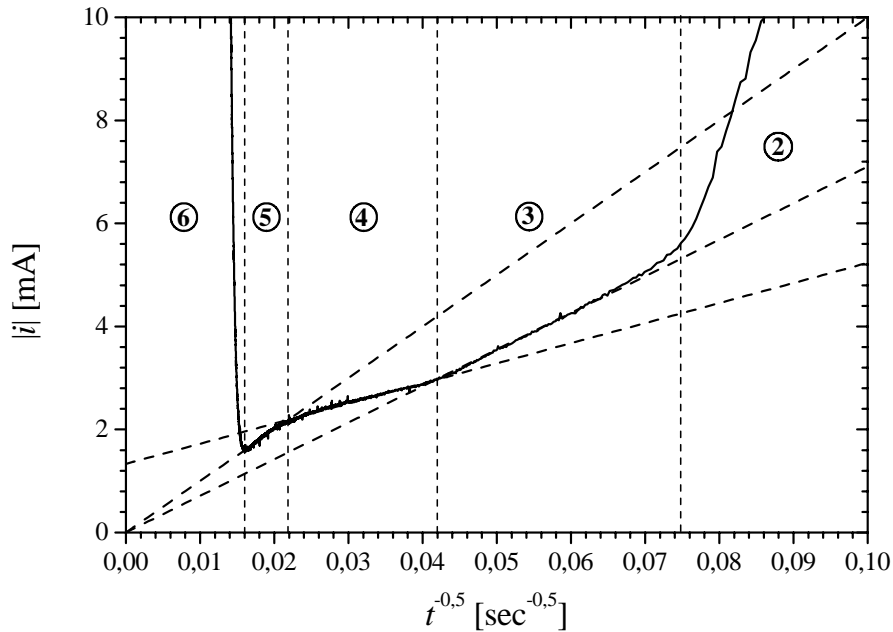


Abbildung 6.14: Auftragung des Stroms gegen  $1/\sqrt{t}$  für Probe 595(II),  $|\eta| = 120$  mV. Bereich 2: Übergangsbereich, Bereiche 3 bis 5: Diffusionskontrolle, Bereich 6: Kappenwachstum

### 6.3.3.2 Große Zeiten - Diffusionskontrolle

Weil der Elektrolyt innerhalb der Poren nicht wirksam gerührt werden kann, liegt die Vermutung nahe, dass der Stofftransport in den Templaten durch Diffusion erfolgt.

Ist das Rühren im Elektrolyten so effektiv, dass direkt an der Porenöffnung immer die Bulkkonzentration aufrechterhalten wird, so muss für Zeiten größer als wenige Sekunden ein Anstieg des Stroms gefunden werden, siehe Abb. 3.7 in Abschnitt 3.2.2.8. Bei den durchgeführten Experimenten wird jedoch ein mit der Zeit abfallender Strom beobachtet. Ursache dafür ist wahrscheinlich ein zu schwaches Rühren, was jedoch notwendig ist, um das Einbringen von Luftblasen in den Elektrolyten zu vermeiden, vgl. Abschnitt 6.2.1.3.

Häufig ändert sich der Strom beim Vorliegen von Diffusionskontrolle linear mit  $1/\sqrt{t}$ , vgl. Abschnitt 3.2.2. Die in dieser Weise beispielhaft für Probe 595(II) ( $|\eta| = 120$  mV) aufgetragenen Messwerte zeigt Abb. 6.14. Es können drei klar voneinander getrennte lineare Abschnitte unterschieden werden. Durch zwei dieser Bereiche lassen sich Ursprungsgeraden und durch den dritten lässt sich eine Gerade mit Achsenabschnitt legen. Es scheint sich um drei Bereiche mit geometrisch unterschiedlich ausgebildeten Diffusionsschichten zu handeln.

Ein Vergleich mit der Cottrell-Gleichung 3.24 legt nahe, dass es sich bei den beiden durch Ursprungsgeraden charakterisierten Abschnitten um Bereiche handelt, in denen lineare Diffusionsvorgänge stattfinden. Das Vorliegen eines Achsenabschnittes weist dagegen auf radiale Diffusion hin, vgl. Gl. 3.27 und Gl. 3.29. Aus den in Abschnitt 3.2.2 vorgestellten Diffusionsvorgängen an Mikroelektroden mit verschiedenen Geometrien und Anordnungen lässt sich die Zuordnung der drei gefundenen Bereiche 3 bis 5 zu folgenden Vorgängen ableiten:

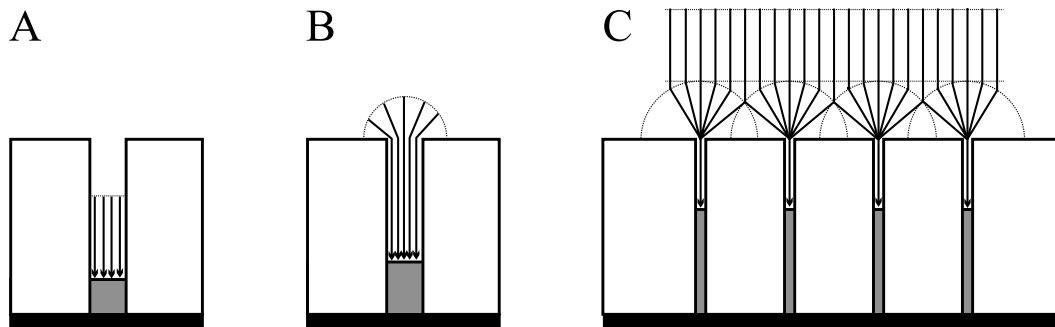


Abbildung 6.15: Diffusionsvorgänge beim Füllen von Poren in geätzten Ionenspurmembranen mit Kupfer. A) Lineare Diffusion innerhalb der Poren, B) radiale Diffusion hin zur Porenöffnung, C) Überlappung der radialen Diffusionsfelder und lineare Diffusion hin zur gesamten Membranoberfläche

**Bereich 3:** Lineare Diffusion. Die Poren sind noch nicht weit gefüllt und die Dicke der Diffusionsschichten ist kleiner als die Länge der noch zu füllenden Poren, vgl. Abb. 6.15 A. Es handelt sich also um voneinander unabhängige zurückgesetzte Mikroscheibenelektroden mit bewegten Phasengrenzen Elektroden/Elektrolyt bei kurzen Reaktionszeiten.

**Bereich 4:** Radiale Diffusion. Die Poren sind bereits weiter gefüllt und die Diffusionsschichten haben angefangen, sich aus den Poren hinaus in den Elektrolyten auszubreiten. Der Gesamtprozess setzt sich aus der radialen Diffusion hin zu den Porenöffnungen und der linearen Diffusion innerhalb der Poren zusammen, vgl. Abb. 6.15 B. Dabei kann der erstgenannte Prozess in etwa mit den Diffusionsvorgängen an Mikroscheibenelektroden bei langen Reaktionszeiten verglichen werden. Wie der beobachtete Achsenabschnitt deutlich zeigt, bestimmt die radiale Diffusion den Gesamtprozess.

**Bereich 5:** Lineare Diffusion. Mit zunehmendem Füllungsgrad der Poren haben sich die radialen Diffusionsfelder noch weiter in den Elektrolyten hinein ausgedehnt und überlappen sich nun, vgl. Abb. 6.15 C. Deshalb erfolgt die Diffusion linear hin zur gesamten Templatoberfläche, radial hin zu den Porenöffnungen und linear innerhalb der kürzer werdenden Poren. Der Gesamtprozess wird durch die lineare Diffusion der Kupferionen zur gesamten Templatoberfläche bestimmt, wie das Vorliegen einer Ursprungsgeraden zeigt, deren Steigung größer als die in Bereich 3 beobachtete ist.

Ebenso wird durch das Auffinden der Bereiche 3 bis 5 die Annahme bestätigt, dass der Stofftransport durch Migration verglichen mit dem durch Diffusion höchstens eine untergeordnete Rolle spielt, vgl. Abschnitt 6.3.1.

Probe	$ \eta $ [mV]	$B_3$ [mA]	$C_3$ [mA $\sqrt{\text{sec}}$ ]	$B_4$ [mA]	$C_4$ [mA $\sqrt{\text{sec}}$ ]	$B_5$ [mA]	$C_5$ [mA $\sqrt{\text{sec}}$ ]
594(II)	80	Abscheidungskurve zeigt ein Plateau					
595(II)	120	0	71	1,34	39	0	100
601(II) <sup>†</sup>	120	-1,44	81	0,42	41	-0,40	71
602(II) <sup>†</sup>	120	1,14	40	1,97	21	0	98
592(III) <sup>†</sup>	120	-1,85	75	0,60	31	0	51
592(I) <sup>†</sup>	120	—	—	0,95	23	—	—
596(II)	160	0	97	2,6	55	0	128
599(II)	200	-4,0	138	2,9	59	—	—
596(III)	200	-4,4	135	-0,1	79	—	—
598(II)	240	0	93	4,9 <sup>#</sup>	35 <sup>#</sup>	—	—
595(I)	240	0	77	4,6	36	—	—
596(I)	240	-4,8	116	1,3 <sup>#</sup>	45 <sup>#</sup>	—	—
600(II)	280	1,4	98	5,7	53	—	—
597(III) <sup>†</sup>	280	—	—	3,2	70	—	—
598(III) <sup>†</sup>	280	0	71	6,4	16	—	—
593(I)	360	27	426	50	306	Horizontale	
594(I)	440	—	—	114	112	—	—

Tabelle 6.4: Zusammenstellung der Achsenabschnitte und Steigungen der Geraden, die sich an die drei linearen Abschnitte bei einer Auftragung von  $i$  gegen  $1/\sqrt{t}$  anpassen lassen. †: Die Abscheidung wurde gestoppt, bevor die Nadeln die Templatoberfläche erreicht haben. #: Die Messkurve zeigt innerhalb dieses Bereichs ein kleines Maximum.

Für alle durchgeführten Messungen wird der Strom  $|i|$  gegen  $1/\sqrt{t}$  aufgetragen. Die entsprechenden Grafiken befinden sich im Anhang A. Durch Anpassen von Geraden an die drei diffusionsbestimmten Bereiche 3 bis 5 werden die in Tab. 6.4 aufgeführten Achsenabschnitte  $B_i$  und die Steigungen  $C_i$  ermittelt. Die Zeiten, bei denen ein Übergang zwischen zwei Bereichen stattfindet, und die in den jeweils als Index angegebenen Bereichen geflossenen Ladungsmengen sind in Tab. 6.5 zusammengestellt.

Die Fehler, die aus der Anpassung von Geraden an die Messwerte resultieren, sind erheblich kleiner als die Unterschiede zwischen individuellen Messungen unter den gleichen Bedingungen. Deshalb wird auf die Angabe von Fehlern verzichtet. Bei den Zeiten für die Übergänge zwischen zwei Bereichen treten besonders dann Abweichungen auf, wenn der entsprechende Wert nicht als Schnittpunkt zweier Geraden gegeben ist, sondern aus der Grafik abgelesen werden muss. Der relative Fehler für die Übergangszeiten beträgt jeweils etwa 10%. Für die angegebenen Ladungen ist wieder der Unterschied zwischen den einzelnen Messungen deutlich größer als der Fehler, der sich aus der oberen Integrationsgrenze (der entsprechenden Übergangszeit) ergibt.

Probe	$t_{2/3}$ [sec]	$t_{3/4}$ [sec]	$t_{4/5}$ [sec]	$t_{5/6}$ [sec]	$Q_{1-2}$ [C]	$Q_{1-3}$ [C]	$Q_{1-4}$ [C]	$Q_{1-5}$ [C]
595(II)	180	570	2070	3910	2,2	3,7	7,4	10,8
601(II) <sup>†</sup>	230	460	1340	2770	2,1	2,8	4,4	6,1
602(II) <sup>†</sup>	250	520	1530	1760	2,1	3,0	5,5	6,2
592(III) <sup>†</sup>	220	320	1110	1800	1,8	2,1	3,5	5,5
592(I) <sup>†</sup>	—	400	2270	—	—	2,6	5,6	6,3
596(II)	160	260	790	1480	2,0	2,7	5,3	9,6
599(II)	60	160	400	1110	0,9	2,0	3,4	7,6
596(III)	80	170	820	1370	1,0	1,7	4,1	6,0
598(II)	80	140	690	980	1,2	1,7	5,5	7,3
595(I)	30	80	240	730	0,4	1,0	2,2	5,8
596(I)	80	140	1110	1600	1,0	1,4	4,6	6,1
600(II)	30	110	660	—	0,7	1,7	6,5	—
597(III) <sup>†</sup>	20	—	420	—	0,4	—	3,9	—
598(III) <sup>†</sup>	25	75	370	—	0,4	0,9	3,2	—
593(I)	15	30	100	490	0,3	0,5	1,3	5,5
594(I)	20	—	240	—	0,5	—	4,0	5,6

Tabelle 6.5: Zusammenstellung der Zeiten für die Übergänge zwischen zwei Bereichen und der Ladungsmengen, die in den jeweils durch den Index definierten Bereichen geflossen sind.  
<sup>†</sup>: Die Abscheidung wurde gestoppt, bevor die Nadeln die Templatoberfläche erreicht haben.

Generell lässt sich sagen, dass es für kurze Abscheidungszeiten schwierig ist, an Bereich 5 eine Gerade anzupassen. Teilweise fehlt dieser Bereich sogar völlig, siehe dazu auch die im Anhang A abgebildeten Messkurven. In den genannten Fällen findet die Abscheidung wahrscheinlich so schnell statt, dass es zu keiner vollständigen oder zu gar keiner Überlappung der radialen Diffusionsfelder kommt.

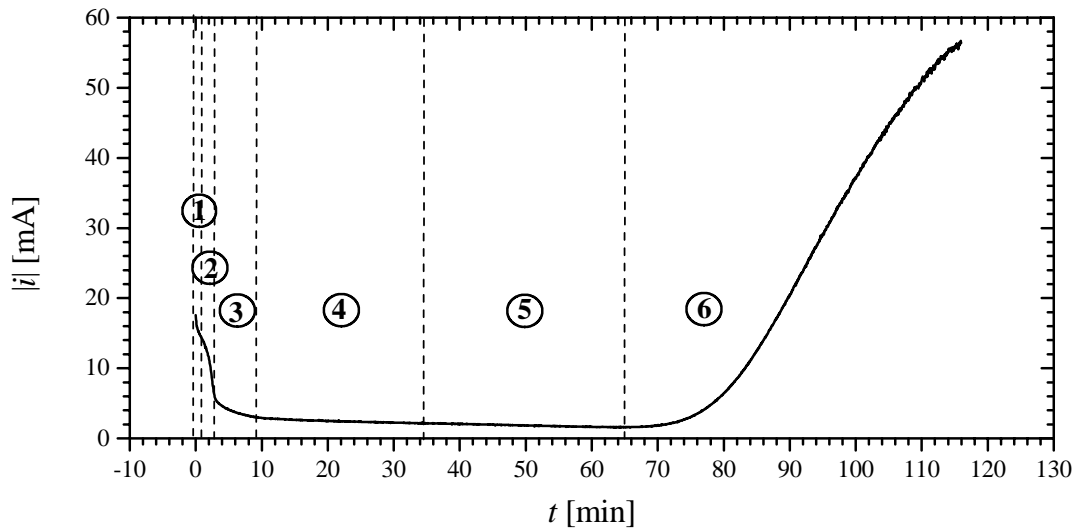


Abbildung 6.16: Die gemessene Strom-Zeit-Kurve für Probe 595(II),  $|\eta| = 120$  mV. Zu verschiedenen Zeiten bestimmen unterschiedliche Prozesse die Kupferabscheidung, vgl. Text.

### 6.3.3.3 Diskussion der Messergebnisse

Ausgehend von den gefundenen Abhängigkeiten des Stromes von  $\sqrt{t}$  und  $1/\sqrt{t}$  wird ein Modell für den Ablauf des elektrochemischen Füllens von geätzten Ionenspurmembranen mit Kupfer postuliert. Die sechs Zeitintervalle, in die sich die gemessenen Strom-Zeit-Kurven untergliedern lassen, sind in Abb. 6.16 am Beispiel von Probe 595(II) dargestellt. Den Bereichen 1 bis 6 können folgende Prozesse zugeordnet werden:

1. **Durchtrittskontrolle.** Der Durchtrittsschritt der Teilreaktion  $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$  ist geschwindigkeitsbestimmend.
2. **Übergangsbereich.** Durchtritts- und Diffusionsüberspannung sind von vergleichbarer Größe.
3. **Lineare Diffusion** innerhalb der Poren. Die Dicke der Diffusionsschichten ist kleiner als die Länge der noch zu füllenden Poren.
4. **Radiale Diffusion** zu den Porenöffnungen. Die Diffusionsschichten sind dicker als die Länge der noch zu füllenden Poren. Die Diffusion der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen hin zu den einzelnen Porenöffnungen erfolgt ähnlich wie die Diffusion an einer Mikroscheibenelektrode.
5. **Lineare Diffusion** zur gesamten Polymeroberfläche, weil sich die radialen Diffusionsfelder an den einzelnen Poren so weit in den Elektrolyten ausgedehnt haben, dass sie sich überlappen.
6. **Wachstum von Kappen** auf der Polymeroberfläche.

Als Nächstes sollen die experimentell gefundenen Ergebnisse mit Hilfe der verfügbaren Theorien näher analysiert werden. Für Bereich 1 ist dies bereits in Abschnitt 6.3.3.1 ge-

schehen. Die Analyse der Bereiche 2 bis 5 erfolgt nun exemplarisch am Beispiel von Probe 595(II).

### Bereich 2:

In diesem Bereich findet der Übergang von Durchtrittskontrolle zu Diffusionskontrolle statt. Deshalb soll versucht werden, Gl. 3.66, die für das gemeinsame Auftreten von Durchtritts- und Diffusionsüberspannung gilt, an die gemessene Stromdichte–Zeit–Kurve anzupassen. Dies gelingt nur teilweise. Im durchtrittskontrollierten Bereich 1 (0 bis ca. 80 sec) ist eine Anpassung mit den Parametern  $j_1(0) = 109 \text{ mA/cm}^2$  und  $\lambda_1 = 0,025 \sqrt{\text{sec}}$  möglich. Für den Zeitraum  $240 \leq t \leq 700 \text{ sec}$ , der etwa dem durch lineare Diffusion bestimmten Bereich 3 entspricht, werden die Parameter  $j_3(0) = 109 \text{ mA/cm}^2$  und  $\lambda_3 = 0,13 \sqrt{\text{sec}}$  erhalten. Aus der experimentell gefundenen Zeit  $t_t \approx 2 \text{ min}$  für den Übergang der  $\sqrt{t}$ - zur  $1/\sqrt{t}$ -Abhängigkeit (Bereich 2) kann nach Gl. 3.71 ein Wert für  $\lambda_2$  von 0,09 berechnet werden.

Sowohl der durchtrittsdominierte Bereich 1 als auch der erste Bereich mit linearer Diffusion, Bereich 3, lassen sich also mit dem gleichen Wert für die reine Durchtrittsströmdichte  $j(0)$  beschreiben. Für  $\lambda$  werden allerdings unterschiedliche Werte gefunden. Dieser durch Gl. 3.67 definierte Parameter enthält sowohl die für den Durchtritt relevanten Größen  $\alpha$  und  $j_0$  als auch die für die Diffusion wichtigen Parameter  $c$  und  $D$ . Bei der Kupferabscheidung tritt nun das Problem auf, dass die Durchtrittswertigkeit  $z$  für die gehemmte Durchtrittsreaktion  $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+$  gleich eins ist, während für die Diffusion der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen  $z = 2$  gilt. Dies erklärt, warum eine Anpassung von Gl. 3.66 an die beiden Bereiche 1 und 3, nicht aber an den Übergangsbereich 2 möglich ist. Bisher steht in der Literatur kein Modell zur korrekten Beschreibung von Bereich 2 zur Verfügung.

### Bereich 3:

In diesem Bereich bestimmt die lineare Diffusion innerhalb der Poren den Gesamtprozess und die Dicke der Diffusionsschicht ist kleiner als die verbleibende Porenlänge. Die Bewegung der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ist generell viel langsamer als die Ausbreitung der Nernst-schen Diffusionsschicht in den Elektrolyten hinein, wie der Vergleich von  $k \approx 10^{-6} \text{ cm}/\sqrt{\text{sec}}$  (siehe Tab. 3.1) mit  $\sqrt{\pi D} \approx 10^{-3} \text{ cm}/\sqrt{\text{sec}}$  deutlich zeigt. Die genannten Gegebenheiten legen nahe, die Kupferabscheidung in diesem Bereich analog zu den Vorgängen an zurückgesetzten Mikroscheibenelektroden bei kurzen Versuchszeiten zu behandeln, vgl. Abschnitt 3.2.2.6. Demnach gilt die Cottrell-Gleichung 3.24, wobei als Fläche  $A_{\text{Poren}}$  einzusetzen ist:

$$i = C_3 \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} = \frac{zFA_{\text{Poren}}\sqrt{D_{\text{Poren}}}}{\sqrt{\pi t}} \cdot (c_\infty - c_0) \quad (6.9)$$

Durch die Anpassung einer Geraden lässt sich die Steigung  $C_3$  ermitteln und daraus wiederum das Produkt  $\sqrt{D_{\text{Poren}}} \cdot (c_\infty - c_0)$ . Der experimentell bestimmte Wert für  $C_3$  kann Tab. 6.4, die übrigen Zahlenwerte können Tab. 6.1 und dem Anhang, Seite 132 entnommen werden. Durch Umformen und Einsetzen ergibt sich

$$\left( \sqrt{D_{\text{Poren}}} \cdot (c_\infty - c_0) \right)_{\text{exp}} = 4,1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\sqrt{\text{sec}} \cdot \text{cm}^2}. \quad (6.10)$$

Werden für  $D_{\text{Poren}} = D_{\text{Cu}^{2+}, \text{lit}}$  und für  $c_\infty = c_{\text{CuSO}_4}$  die in Tab. 6.1 angegebenen Werte eingesetzt und wird für  $c_0 = 0 \text{ mol/l}$  angenommen, obwohl dieser Wert größer Null sein muss



(vgl. Abschnitt 6.3.2.1), so folgt

$$\left(\sqrt{D} \cdot (c_{\infty} - c_0)\right)_{theo} = 5,6 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\sqrt{\text{sec}} \cdot \text{cm}^2}. \quad (6.11)$$

Das heißt, dass das experimentell gefundene  $C_3$  etwa 7-mal größer ist als theoretisch erwartet. Als mögliche Ursache hierfür kommt unter anderem eine größere Porenfläche in Betracht. Der Grund dafür kann entweder eine raue Oberfläche, für die es in den REM-Bildern jedoch keinen Anhaltspunkt gibt, oder „Nadelspitzen“, die besser durch Halbkugelflächen ( $2\pi r^2$ ) als durch Kreisflächen ( $\pi r^2$ ) beschrieben werden, sein.

Zur weiteren Analyse wird der in Gl. 6.10 angegebene experimentell ermittelte Wert näher betrachtet. Die im Folgenden verwendeten Zahlenwerte sind Tab. 6.1 entnommen. Wird für den Diffusionskoeffizienten  $D_{Poren} = D_{\text{Cu}^{2+}, \text{lit}} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$  in Gl. 6.10 eingesetzt, so ergibt sich mit  $c_{\infty} = 0,25 \cdot 10^{-3} \text{mol}/\text{cm}^3$  eine Konzentration an der Elektrode von  $c_0 = -1,6 \cdot 10^{-3} \text{mol}/\text{cm}^3$ . Dies ist selbstverständlich ein unsinniger Wert.

Es muss also umgekehrt vorgegangen und der Diffusionskoeffizient  $D_{Poren}$  durch Einsetzen von  $c_{\infty} - c_0 = 0,25 \cdot 10^{-3} \text{mol}/\text{cm}^3$  in Gl. 6.10 bestimmt werden. Daraus folgt  $D_{Poren} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$ , also ein um etwa 50-mal größerer Wert als der Literaturwert. Diese Abweichung ist noch größer, wenn  $c_{\infty} - c_0 \ll 0,25 \cdot 10^{-3} \text{mol}/\text{cm}^3$  berücksichtigt wird, vgl. Abschnitt 6.3.2.1.

In den Poren scheint also ein anderer Diffusionskoeffizient zu gelten als der in der Literatur angegebene. Als mögliche Ursache für einen so großen Diffusionskoeffizienten  $D_{Poren}$  kommt eine lokale Temperaturerhöhung in den Poren in Frage. Sie kann jedoch den hier beobachteten 50-mal größeren Wert nicht erklären, weil z. B. eine Temperaturerhöhung von 25 auf 50°C lediglich zu einer Verdoppelung von  $D_{\text{Cu}^{2+}}$  führt [121].

#### Bereich 4:

Dieser Bereich ist durch das Auftreten von radialer Diffusion hin zu den Porenöffnungen gekennzeichnet. Da sich die radialen Diffusionsfelder noch nicht überlappen, bietet sich ein Vergleich mit einzelnen zurückgesetzten Mikroscheibenelektroden bei langen Versuchszeiten an, vgl. Abschnitt 3.2.2.6. In diesem Fall gilt die ursprünglich von Bond et al. [80] aufgestellte Gl. 3.43.

Sie besteht aus einem Term für die Stromdichte im stationären Zustand multipliziert mit einem Klammerausdruck, der das Erreichen dieses Zustands beschreibt. Der zweite Term ist nur dann relevant, wenn  $Dt/(l+\pi r_0/4)$  klein ist. Mit den Tab. 6.1 entnommenen Zahlenwerten sowie  $r_0 = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{cm}$  und  $t > t_{3/4} = 570 \text{sec}$  ergibt sich hier ein Wert von 316. Damit ist der Klammerausdruck gleich eins, was bedeutet, dass der stationäre Zustand bereits erreicht sein sollte. Weil die Experimente eine Zeitabhängigkeit des Stromes zeigen, muss gefolgert werden, dass Gl. 3.43 hier nicht gilt.

Als Nächstes kann versucht werden, die ablaufenden Prozesse mit den Vorgängen an einzelnen Mikroscheibenelektroden zu vergleichen. Wegen ihrer einfachen und übersichtlichen Form bietet sich dafür die von Soos und Lingane [69] analytisch erhaltene Gl. 3.29 an:

$$i = B_4 + C_4 \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} = \frac{zFA_{Poren}\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \cdot (c_{\infty} - c_0) \cdot \left[ \frac{a\sqrt{Dt}}{r_0} + 1 \right] \quad (6.12)$$

Damit gilt für die Steigung  $C_4 = zFA_{Poren}\sqrt{D/\pi} \cdot (c_\infty - c_0)$ . Aus der experimentell bestimmten Steigung (siehe Tab. 6.4) folgt durch Umformen und Einsetzen der Parameter

$$\left(\sqrt{D} \cdot (c_\infty - c_0)\right)_{exp} = 2,2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\sqrt{\text{sec}} \cdot \text{cm}^2}. \quad (6.13)$$

Der theoretische Ausdruck für  $C_4$  ist gleich dem bereits in Gl. 6.11 angegebenen für  $C_3$ , sodass die Werte hier etwas besser als in Bereich 3 übereinstimmen. Dennoch ist der experimentell gefundene  $C_3$ -Wert 4-mal größer als theoretisch erwartet. Eine analog zu Bereich 3 durchgeführte nähere Analyse von Gl. 6.13 führt wiederum entweder zu einem negativen Wert für  $c_0$  oder zu einem sehr hohen Wert für  $D$  von  $7,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ , der hier etwa 15-mal größer ist als erwartet. Es könnte sich um einen Diffusionskoeffizienten handeln, der einen Wert zwischen  $D_{Poren}$  und  $D_{Bulk}$  (im Bulk gültig) besitzt.

Als Nächstes soll der Achsenabschnitt betrachtet werden, für den mit  $a = 4/\sqrt{\pi}$  (vgl. Gl. 3.29) gilt:

$$B_4 = \frac{4 \cdot zFA_{Poren}D}{r_0\pi} \cdot (c_\infty - c_0) \quad (6.14)$$

Werden die Zahlenwerte aus Tab. 6.1 und dem Anhang, Seite 132 eingesetzt und wird für  $c_0 = 0 \text{ mol/l}$  angenommen, so lässt sich daraus ein theoretischer Wert für den Achsenabschnitt von 2,2 A errechnen. Der experimentell erhaltene Wert beträgt dagegen nur 1,34 mA, siehe Tab. 6.4. Die beiden Zahlenwerte unterscheiden sich um drei Größenordnungen. Daraus folgt, dass entweder für  $D$  oder für  $(c_\infty - c_0)$  ein sehr viel kleinerer Wert gelten muss, oder für  $r_0$  ein sehr viel größerer.

Es besteht also ein krasser Widerspruch zu den bei der Analyse von  $C_4$  erhaltenen Ergebnissen, bei denen die experimentell für  $D$  bzw. für  $(c_\infty - c_0)$  gefundenen Werte viel zu groß sind. Somit wird deutlich, dass auch die für einzelne Mikroscheibenelektroden aufgestellte Gl. 6.12 hier nicht anwendbar ist. Zur Beschreibung der radialen Diffusion an zurückgesetzten Mikroscheibenelektroden mit bewegter Phasengrenze eignet sich also keine der zur Verfügung stehenden Gleichungen!

### Bereich 5:

In diesem Bereich ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die lineare Diffusion hin zur gesamten Templatoberfläche. Da dieser Prozess für zurückgesetzte Mikroelektroden-Ensembles bisher noch nicht behandelt wurde, kann nur ein Vergleich mit ebenen Mikroelektroden-Ensembles bei langen Versuchszeiten erfolgen. Somit gilt abermals die Cottrell-Gleichung 3.24, wobei diesmal  $A_{ges}$  als Fläche einzusetzen ist:

$$i = C_5 \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} = \frac{zFA_{ges}\sqrt{D_{Bulk}}}{\sqrt{\pi t}} \cdot (c_\infty - c_0) \quad (6.15)$$

Der Diffusionskoeffizient  $D_{Bulk}$  gilt im Bulkelektrolyten und kann sich von  $D_{Poren}$  im Inneren der Poren unterscheiden, vgl. die Diskussion für Bereich 3. Des Weiteren ist hier unter  $c_0$  nicht unbedingt die Konzentration an der Elektrode zu verstehen, sondern wahrscheinlich die an der Stelle, an der die lineare Diffusion zum Templat in die radiale hin zu den Porenöffnungen übergeht.

Abermals lässt sich aus der experimentell gefundenen Steigung  $C_5$  (siehe Tab. 6.4) durch Umformen und Einsetzen der Parameter ein Wert für

$$\left(\sqrt{D_{Bulk}} \cdot (c_\infty - c_0)\right)_{exp} = 1,1 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\sqrt{\text{sec}} \cdot \text{cm}^2} \quad (6.16)$$

berechnen. Der theoretische Ausdruck für  $C_5$  ist wiederum gleich dem in Gl. 6.11 angegebenen für  $C_3$ . Werden die aus Tab. 6.1 entnommenen theoretischen Werte für  $D$  und  $c_\infty$  in Gl. 6.16 eingesetzt, so lässt sich  $c_0$  zu  $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$  berechnen. Dieser Zahlenwert liegt zwischen der Bulkonzentration von  $0,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$  und  $0 \text{ mol/cm}^3$  und ist damit sinnvoll. Somit scheint für  $D_{Bulk}$  der aus der Literatur entnommene Diffusionskoeffizient zu gelten.

#### Alle Bereiche:

Nun soll noch überprüft werden, inwieweit die für ungerührte Elektrolyte berechnete Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht mit den geometrischen Gegebenheiten im Experiment übereinstimmt. Für Probe 595(II) wird aus den in den Tabellen 6.3 und 6.5 angegebenen Übergangszeiten  $t_{1/2}$  bis  $t_{5/6}$  die jeweilige Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht nach Gl. 3.25  $\delta(t) = \sqrt{\pi D t}$  berechnet.

Übergang zwischen	1/2	2/3	3/4	4/5	5/6
$t_{i/(i+1)} [\text{sec}]$	80	180	570	2070	3910
$\delta [\mu\text{m}]$	350	530	950	1800	2480

Diese Diffusionsschichtdicken weisen für das Auftreten von natürlicher Konvektion die richtige Größenordnung auf. Wird allerdings berücksichtigt, dass die Porenlänge  $30 \mu\text{m}$  und der nach Gl. 2.13 berechnete mittlere Abstand zwischen zwei Poren  $1,4 \mu\text{m}$  beträgt, so sind die erhaltenen Dicken viel zu groß, um die experimentell beobachteten Übergänge zu verstehen.

Andererseits kann die Dicke der Diffusionsschicht auf der Grundlage des oben vorgestellten Modells aus der Templatgeometrie abgeschätzt werden. Beispielsweise muss am Übergang von Bereich 3 zu Bereich 4  $\delta$  gleich der Länge der noch zu füllenden Poren  $l_{frei}$  sein. Die Berechnung kann nach  $l_{frei} = 30 \mu\text{m} - Q_{1-3}/Q_{1-5} \cdot 30 \mu\text{m} = 20 \mu\text{m}$  erfolgen. Nach Gl. 3.25 hätte das einen sehr kleinen Diffusionskoeffizienten von  $D_{Poren} = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$  zur Folge, was wiederum nach Gl. 6.10 eine unrealistisch hohe Konzentrationsdifferenz von  $(c_\infty - c_0) = 8,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/cm}^3$  nach sich zieht.

Eine der Besonderheiten von Mikroelektroden ist es, dass nach relativ kurzer Zeit ein stationärer Zustand erreicht wird. Bei potentiostatischer Versuchsführung hat dies einen zeitlich konstanten Strom zur Folge. Das Erreichen eines solchen konnte jedoch ausschließlich bei Probe 593(I) (vgl. Tab. 6.4) beobachtet werden. Ein Anpassen der für Mikroelektroden gültigen Gleichungen muss also rein rechnerisch einen unrealistisch kleinen Diffusionskoeffizienten ergeben, was auch oben gezeigte Abschätzung ergibt.

Die Ursache für die Diskrepanz zwischen der berechneten und der aus geometrischen Überlegungen erwarteten Dicke der Diffusionsschicht ist vermutlich das uneffektive Rühren des Elektrolyten. Es ist nicht effektiv genug, um die Bulkonzentration am Poreneingang aufrecht zu erhalten (vgl. Abschnitt 3.2.2.8), aber dennoch insofern vorhanden, als es die Ausbreitung der Nernstschen Diffusionsschicht in den Elektrolyten hinein deutlich verlang-

samt. Das Erreichen eines stationären Zustands wird durch die Bewegung der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt verhindert.

Weiterhin führt die vorhandene Durchtrittshemmung dazu, dass sich die Konzentration an der Elektrodenoberfläche zeitabhängig ändert, vgl. Abschnitt 6.3.3.1. Auch das kann die Einstellung eines stationären Zustands erschweren.

### Schlussfolgerungen:

Die durchgeführten Berechnungen und Vergleiche zeigen, dass eine Auswertung der erhaltenen Messergebnisse mit Hilfe der vorhandenen Theorien schwierig ist. Trotzdem erscheinen sie dazu geeignet, Probleme und Tendenzen aufzuzeigen.

Die oben vorgestellte Analyse der Bereiche 3 und 5 deutet darauf hin, dass der Stofftransport in den Poren (ausgedrückt durch  $D_{Poren}$ ) ungewöhnlich groß ist, während er im Bulkelektrolyten normal abzulaufen scheint (siehe  $D_{Bulk}$ ). Dagegen weist die auf dem postulierten Modell beruhende Abschätzung der Diffusionsschichtdicke für Bereich 3 auf einen extrem kleinen Diffusionskoeffizienten  $D_{Poren}$  und eine anscheinend unrealistisch große Konzentrationsdifferenz ( $c_\infty - c_0$ ) hin. Die aufgeführten Widersprüche zeigen deutlich, dass noch viele Fragen zum Kupfer-Abscheidungsprozess in Templaten offen sind.

Um zu einem tieferen Verständnis der Kupferabscheidung in geätzten Ionenspurmembranen zu gelangen, ist es notwendig, weitere Experimente durchzuführen, in denen die Fluenz und der Porendurchmesser systematisch variiert werden. Für Proben mit geringerer Fluenz und gleichem Porendurchmesser ist der Abstand zwischen den einzelnen Poren so groß, dass ein Überlappen der radialen Diffusionsfelder ausbleibt und Bereich 5 in den Abscheidungskurven fehlen sollte. Auch ist es interessant, durch Variation des Porendurchmessers den Einfluss der schwach negativ geladenen Porenwände auf die Abscheidung zu untersuchen.

Und schließlich werden dringend bessere mathematische Modelle zur Beschreibung der Vorgänge beim Füllen von geätzten Ionenspurmembranen benötigt.

## Kapitel 7

# Korrosionsuntersuchungen – Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen an den Kupfernadeln vorgestellt und diskutiert. Von besonderem Interesse ist die Frage, inwieweit sich ihr Korrosionsverhalten von dem makroskopischer Kupferproben unterscheidet. Als Untersuchungsmethode wird die zyklische Voltametrie verwendet, die es ermöglicht, sich schnell und einfach einen Überblick über die bei verschiedenen Potentialen ablaufenden Korrosionsprozesse zu verschaffen.

Als Elektrolyte dienen alkalische Lösungen, da die entstehenden Korrosionsprodukte – genauso wie bei der Korrosion an feuchter Luft – Kupferoxide und –hydroxide sind. Messungen erfolgen bei 25°C sowohl in 0,1 N Natronlauge (pH = 12,9) als auch in Boratpuffer (pH = 9,2).

Die ersten Korrosionsmessungen werden in Natronlauge durchgeführt. Da jedoch die in stark alkalischen Lösungen ablaufenden Korrosionsprozesse äußerst komplex sind, erfolgt die Durchführung der sich anschließenden systematischen Untersuchungen in Boratpuffer. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten zusammengestellt.

### 7.1 Korrosionsuntersuchungen in Natronlauge (pH = 12,9)

Die Aufnahme der zyklischen Voltamogramme in gerührter 0,1 N Natronlauge erfolgt bei Potentialen (bezogen auf NHE) zwischen  $-1,159$  V und  $0,592$  V. Begonnen wird jeweils beim negativen Potential. Mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $0,5$  mV/sec werden je Probe zwei Potentialzyklen durchlaufen. Als Bezugelektrode dient eine gesättigte Kalomelektrode. Wenn nichts anderes angegeben ist, beziehen sich jedoch alle im folgenden Text genannten Potentiale auf die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE).

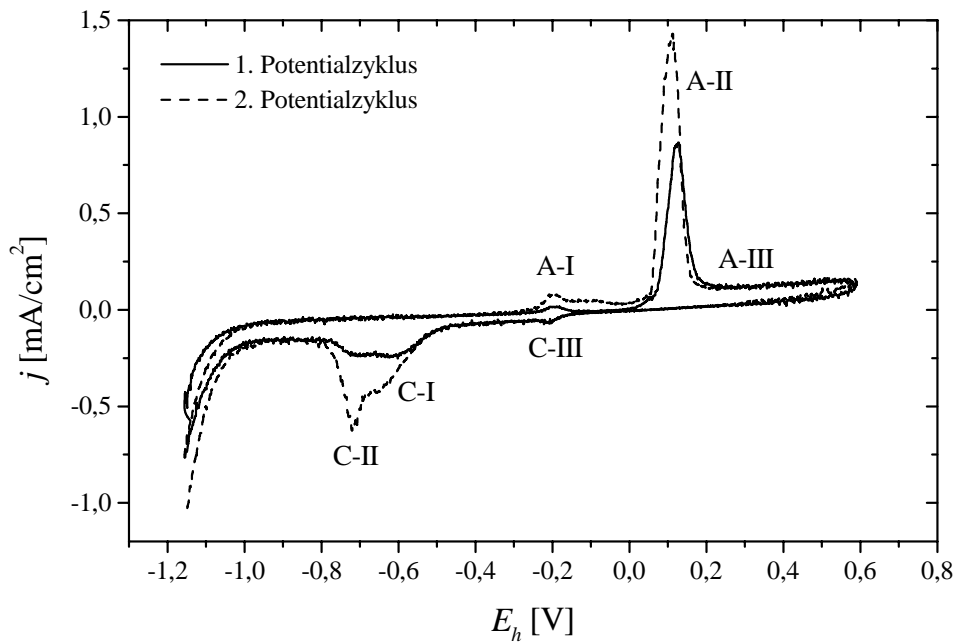


Abbildung 7.1: Zyklisches Voltamogramm für potentiostatisch abgeschiedenes makroskopisches Kupfer in 0,1 N Natronlauge. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt 0,5 mV/sec.

### 7.1.1 Messungen an makroskopischem Kupfer bei pH = 12,9

Zunächst werden zwei verschiedene Arten von makroskopischen Proben korrodiert: zum einen elektrochemisch auf Goldfolie abgeschiedenes und zum anderen poliertes hochreines Kupfer. Es soll getestet werden, inwieweit die gemessenen zyklischen Voltamogramme mit den in der Literatur angegebenen übereinstimmen. Anschließend sollen die Ergebnisse mit dem Korrosionsverhalten von Kupfernadeln verglichen werden.

Die Kupferabscheidung auf Goldfolie erfolgt potentiostatisch in der großen elektrochemischen Zelle (Abb. 5.3) bei einem Potential von  $-130$  mV, bezogen auf eine gesättigte Kalomelektrode. Die Fläche des Goldsubstrats ist mit einer Teflonschablone auf  $4\text{ cm}^2$  begrenzt. Der Elektrolyt enthält  $125\text{ g/l CuSO}_4 \cdot 5\text{ H}_2\text{O}$ ,  $50\text{ g/l konz. H}_2\text{SO}_4$  und  $50\text{ g/l Ethanol}$ .

Nach einer Abscheidungsdauer von 440 Minuten ist eine Ladungsmenge von  $3474\text{ C}$  geflossen, was nach dem Faradayschen Gesetz Gl. 3.2 bei einer 100%igen Stromausbeute einer Kupferschichtdicke von  $322\text{ }\mu\text{m}$  entspricht. Die für die Rechnung benötigten Zahlenwerte sind auf Seite 132 tabelliert.

Abbildung 7.1 zeigt das an dieser Probe in 0,1 N Natronlauge aufgenommene zyklische Voltamogramm. Bei Korrosionsmessungen an galvanostatisch ( $44,9\text{ mA/cm}^2$ ) aus Cubadierbad abgeschiedenem Kupfer wird ein praktisch identisches Voltamogramm gemessen. Auch das in Abb. 7.2 wiedergegebene Voltamogramm, welches an einem polierten Stück hochreinen Kupfers mit einer Fläche von  $6,72\text{ cm}^2$  gemessen wurde, weist dieselben Charakteristika auf.

Der erste Potentialdurchlauf beginnt bei stark negativen Potentialen. Beim Potentialhinlauf werden zwei anodische Peaks,  $A_I$  und  $A_{II}$ , und der Bereich  $A_{III}$  beobachtet. Der Potentialrücklauf weist einen kleinen Peak  $C_{III}$  und einen breiten Peak  $C_I$  auf, aus dem noch

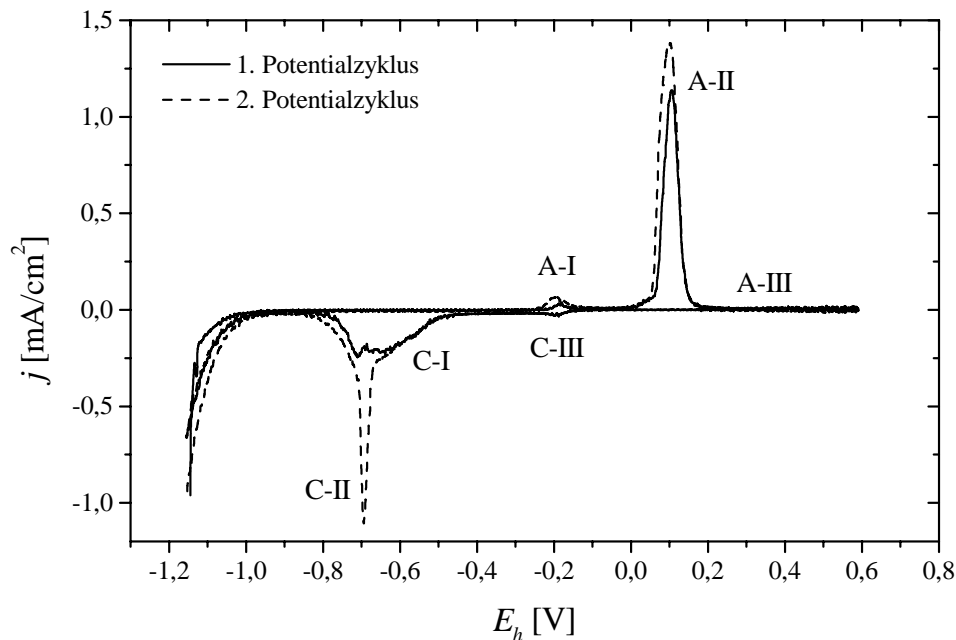


Abbildung 7.2: Zyklisches Voltamogramm für poliertes hochreines makroskopisches Kupfer in 0,1 N Natronlauge. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt 0,5 mV/sec.

der schmale Peak C<sub>II</sub> hervorgeht. Die Beträge der beobachteten Stromdichten sind im zweiten Potentialdurchlauf deutlich größer als im ersten.

Zunächst soll versucht werden, den Potentialhinlauf vom kathodischen zum anodischen Umkehrpotential mit Hilfe der Potential-pH-Diagramme nach Pourbaix, Abb. 4.1 und Abb. 4.2, zu verstehen. Die im Text angegebenen Potentiale sind in Tab. 7.1 zusammen mit den bei pH 9,2 relevanten Zahlenwerten zusammengefasst.

- Eine H<sub>2</sub>-Entwicklung ist thermodynamisch bei Potentialen kleiner als -0,76 V möglich, während im Experiment stark negative Stromdichten bis zu einem Potential von ca. -1,0 V beobachtet werden. Die Überspannung für die Wasserstoffentwicklung beträgt hier also etwa -0,24 V und ist damit relativ gering, vgl. [102].
- Bis zu einem Potential von ca. -0,22 V wird in Abb. 7.1 eine langsam auf Null ansteigende kathodische Stromdichte beobachtet. Wahrscheinlich findet die Reduktion von einer auf der Elektrodenoberfläche vorhandenen Oxid-/Hydroxidschicht statt, da die Probe nach der Herstellung eine Woche an Luft gelagert wurde. Es handelt sich vermutlich um Cu<sub>2</sub>O, das vor der Messung durch Luftoxidation gebildet wurde.

In Abb. 7.2 wird in diesem Bereich eine Stromdichte von Null beobachtet. Es ist also höchstens eine sehr dünne Oxidschicht vorhanden. Der Grund dafür ist, dass diese Probe gleich am Tag nach dem Polieren korrodiert wurde.

- Der erste auftretende Peak A<sub>I</sub> hat sein Maximum bei -0,19 V. Er zeigt die Bildung von Cu<sub>2</sub>O an, das sich thermodynamisch ab einem Potential von -0,29 V bilden kann. Im ersten Potentialzyklus fällt die Stromdichte nach Peak A<sub>I</sub> auf Null ab, weil die Oberfläche durch die gebildete Cu<sub>2</sub>O-Schicht passiviert ist.

Halbzelle	Potential [V] bei pH = 12,9	Potential [V] bei pH = 9,2
H <sub>2</sub> / H <sup>+</sup>	-0,762	-0,544
O <sub>2</sub> / OH <sup>-</sup>	0,466	0,684
Cu / Cu <sub>2</sub> O	-0,291	-0,073
Cu <sub>2</sub> O / CuO	-0,093	0,125
Cu <sub>2</sub> O / Cu(OH) <sub>2</sub>	-0,015	0,203
Cu <sub>2</sub> O / HCuO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-0,096	0,341
Cu <sub>2</sub> O / CuO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-0,082	0,574
Cu / CuO	-0,192	0,026
Cu / Cu(OH) <sub>2</sub>	-0,153	0,065
Cu / HCuO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-0,193	0,135
Cu / CuO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-0,187	0,251

Tabelle 7.1: Gleichgewichtspotentiale für Korrosionsprozesse von Kupfer bei pH = 12,9 und pH = 9,2, die nach Gleichungen von Pourbaix [102] berechnet wurden. Für die ionischen Spezies wird eine Molalität von 10<sup>-6</sup> mol/kg Wasser angenommen.

- Der zweite Peak A<sub>II</sub> liegt bei 0,12 V. Ihm kann die Bildung von Cu(II)–Spezies zugeordnet werden. Sie können, wenn überhaupt, nur zu einem geringen Anteil durch die Oxidation von Cu<sub>2</sub>O zu Kupfer(II)–oxid, –hydroxid oder Cupraten entstehen, da Peak A<sub>I</sub> deutlich kleiner als Peak A<sub>II</sub> ist. Es muss also eine direkte Oxidation von Cu(0) zu Cu(II)–Spezies stattfinden. Möglich ist die Bildung von Cu(OH)<sub>2</sub> (–0,15 V) oder CuO ebenso wie die Oxidation zu den löslichen Cupraten HCuO<sub>2</sub><sup>-</sup> oder CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup> (alle drei ab –0,19 V). Zur Berechnung der Potentiale wird für die löslichen Spezies eine Molalität von 10<sup>-6</sup> mol/kg Wasser angenommen.
- Eine Sauerstoffentwicklung ist ab einem Potential von 0,47 V möglich, wird hier aber wegen des Auftretens einer Überspannung nicht beobachtet.

Die komplexen Reduktionspeaks im Potentialrücklauf lassen sich nicht so einfach verstehen, vgl. Abschnitt 4.4. Deshalb sollen die erhaltenen Messkurven mit den Ergebnissen von Gomez Becerra et al. [108] für die Korrosion einer polykristallinen Kupferprobe (0,072 cm<sup>2</sup>) unter den gleichen Bedingungen verglichen werden.

Beide Voltamogramme zeigen im Wesentlichen dieselben charakteristischen Strukturen; auch die beobachteten Stromdichten haben dieselbe Größenordnung. Die Lagen der Oxidationspeaks A<sub>I</sub> und A<sub>II</sub> und des Reduktionspeaks C<sub>III</sub> sind praktisch identisch, lediglich die komplexen Reduktionspeaks C<sub>I</sub> und C<sub>II</sub> zeigen Unterschiede in Lage und Form. Während Peak C<sub>II</sub> in den Voltamogrammen Abb. 7.1 und Abb. 7.2 erst im zweiten Potentialdurchlauf deutlich sichtbar wird, ist er bei Gomez Becerra et al. [108] stärker ausgeprägt und im ausschließlich gemessenen ersten Potentialdurchlauf vorhanden. Außerdem tritt das gesamte, aus den Peaks C<sub>I</sub> und C<sub>II</sub> bestehende, Multiplett in der Messung von Gomez Becerra et al. bei höheren Potentialen, nämlich zwischen –0,4 und –0,7 V, auf.



Aufgrund von weiterführenden Experimenten kommen Gomez Becerra et al. [108] zu dem Ergebnis, dass Peak A<sub>I</sub> direkt mit Peak C<sub>I</sub> zusammenhängt, während Peak A<sub>II</sub> in der Hauptsache mit C<sub>II</sub> und zu einem geringen Anteil auch mit C<sub>I</sub> in Verbindung gebracht werden kann. Außerdem gibt es einen klaren Bezug zwischen Bereich A<sub>III</sub> und Peak C<sub>III</sub>. Peak A<sub>I</sub> wird der Bildung einer Cu<sub>2</sub>O / CuOH-Schicht zugeschrieben. Im Bereich von Peak A<sub>II</sub> und Region A<sub>III</sub> findet die Elektrooxidation zu Cu(II)-Hydroxid- und -Oxidspezies statt. Peak C<sub>II</sub> wird der Elektroreduktion von Cu(OH)<sub>2</sub> zugeordnet, was zusammen mit zum Teil löslichen Cu(II)-Spezies bei A<sub>II</sub> gebildet wurde.

In den Voltamogrammen Abb. 7.1 und Abb. 7.2 sind die im zweiten Potentialdurchlauf beobachteten Stromdichten deutlich größer als im ersten. Ursache dafür ist wahrscheinlich ein Aufräumen der Oberfläche beim ersten Oxidations-/Reduktions-Zyklus, was bei der Berechnung der Stromdichte nicht berücksichtigt wurde, vgl. dazu auch Abb. 7.6. Das Fehlen von Peak C<sub>II</sub> im ersten Potentialdurchlauf wird vermutlich vom Rühren verursacht, was die zur Abscheidung von Cu(OH)<sub>2</sub> notwendige Übersättigung vor der Elektrode verhindert. Im zweiten Zyklus scheint die bereits aufgeraute Probenoberfläche das Rühren uneffektiver zu machen, da Peak C<sub>II</sub> beobachtet wird.

Generell ist die anodisch geflossene Ladungsmenge deutlich größer als die kathodisch geflossene, weil zumindest ein Teil der gebildeten löslichen Korrosionsprodukte durch das Rühren des Elektrolyten ins Lösungsinere abtransportiert wird und somit für die Reduktion nicht mehr zur Verfügung steht. Wie aus dem obigen Abschnitt hervorgeht, lassen sich die an makroskopischen Kupferproben gemessenen Voltamogramme zumindest qualitativ verstehen.

### 7.1.2 Messungen an Kupfernadeln bei pH = 12,9

Für die Untersuchung der Korrosionseigenschaften von Kupfermikrostrukturen werden Proben verwendet, bei denen die Nadeln gerade die Polymeroberfläche erreicht haben. Es handelt sich also um Mikroscheibenelektroden-Ensembles (MEEs), wobei die Scheiben aber sicherlich nicht ganz in einer Ebene mit dem Isolator liegen, vgl. Abschnitt 6.3.2.2. Es soll untersucht werden, ob sich ihr Korrosionsverhalten von dem der makroskopischen Kupferproben unterscheidet.

Die verwendeten Proben haben eine Fluenz von  $f = 5,6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$  und einen Porendurchmesser von  $d = 1,2 \text{ }\mu\text{m}$ . Die Nadeln wurden potentiostatisch bei  $-50 \text{ mV (SCE)}$  abgeschieden. Die entsprechenden Messkurven 1 bis 3 sind in Abschnitt 6.2.2.2, Abb. 6.7 wiedergegeben. Für die Korrosionsuntersuchungen wird jeweils die gesamte Probe verwendet, wobei eine  $3,1 \text{ cm}^2$  große, mit Klebeband begrenzte Fläche dem Elektrolyten ausgesetzt ist. Zur Berechnung der Stromdichte dient die nach Gl. 2.10 erhaltene Fläche aller Scheibenelektroden  $A_{\text{Disks}}$ . Zwei der an identisch hergestellten Proben gemessenen zyklischen Voltamogramme sind in Abb. 7.3 und Abb. 7.4 zu sehen.

Zwischen den Voltamogrammen für makroskopisches Kupfer und den beiden Voltamogrammen für die MEEs bestehen einige Unterschiede. Eine Beobachtung ist, dass die Voltamogramme für MEEs eine deutlich größere Steigung haben als die für makroskopisches Kupfer. Weiterhin kann ein Vorhandensein der Peaks A<sub>I</sub> und C<sub>III</sub> höchstens erahnt werden und Peak C<sub>I</sub> ist im Vergleich zu makroskopischem Kupfer zu höheren Potentialen hin verschoben.

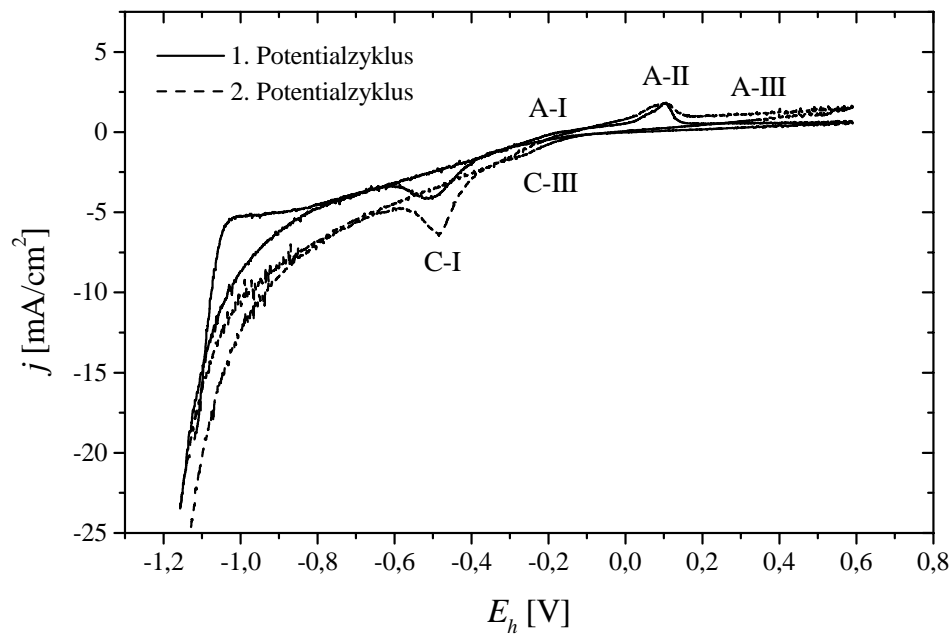


Abbildung 7.3: Zyklisches Voltamogramm für Kupfernadeln (Probe 3 in Abb. 6.7), die gerade die Polymeroberfläche erreicht haben,  $f = 5,6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ,  $d = 1,2 \text{ }\mu\text{m}$ . Das Voltamogramm wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $0,5 \text{ mV/sec}$  in  $0,1 \text{ N}$  Natronlauge aufgenommen.

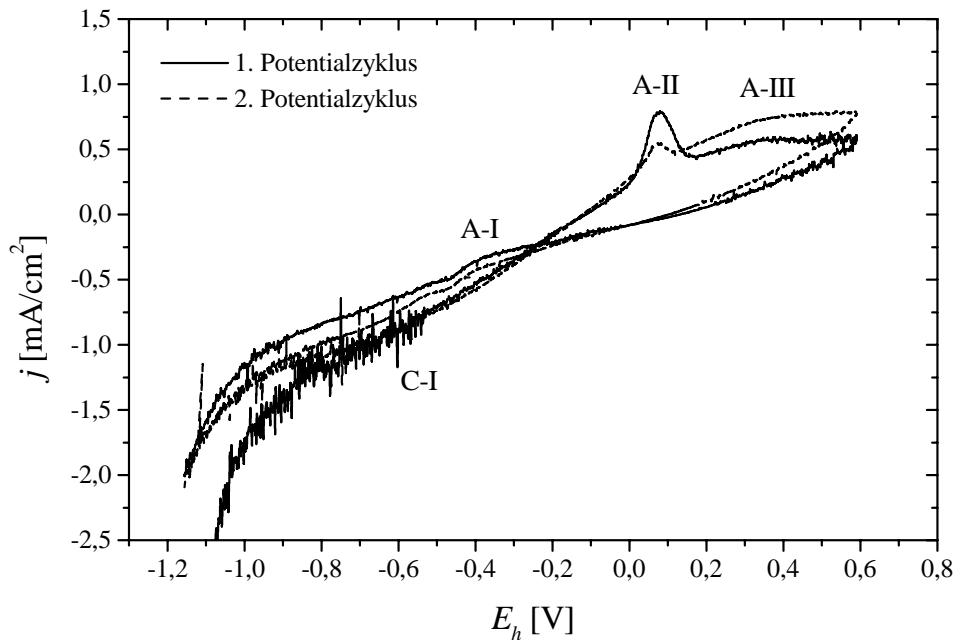


Abbildung 7.4: Zyklisches Voltamogramm für Kupfernadeln (Probe 2 in Abb. 6.7), die gerade die Polymeroberfläche erreicht haben. Es gelten dieselben Bedingungen wie in Abb. 7.3.

Als mögliche Ursachen dafür kommen in Betracht:

- ein teilweise radialer Stofftransport hin zum MEE, also ein elektrochemisches Verhalten nahe dem in Abschnitt 3.2.2.5 für inerte MEEs diskutierten Grenzfall B. Der Stofftransport von mindestens einem gelösten Edukt oder Produkt muss dann diffusionsbestimmt sein. Dafür in Frage kommen der Antransport von  $OH^-$ -Ionen oder der Abtransport von Cupraten. In 0,1 N Natronlauge sollten genügend  $OH^-$ -Ionen vorhanden sein, um eine Verarmung an der Elektrode zu verhindern. Wahrscheinlicher ist also eine Diffusionskontrolle beim Abtransport der neben festen Oxiden und Hydroxiden gebildeten Cuprate.
- ein höherer Polarisationswiderstand der MEEs als der der makroskopischen Kupferelektroden.
- Eine andere mögliche Ursache für das verkippte Aussehen der Voltamogramme ist das Vorhandensein einer relativ dicken Oxidschicht auf den Nadelspitzen vor Beginn der Korrosionsmessung. Der im kathodischen Potentialbereich fließende Strom kann von der Reduktion einer anfänglich vorhandenen  $Cu_2O$ -Schicht stammen. Da beide MEEs am Tag nach ihrer Herstellung korrodiert wurden, würde das bedeuten, dass die Nadelspitzen (bei gleicher Aufbewahrungszeit) durch den Luftsauerstoff stärker oxidiert werden als makroskopisches Kupfer.

Des Weiteren sind die an MEEs beobachteten Korrosionsstromdichten generell höher als die an makroskopischen Kupferproben. Dies kann möglicherweise auf den erhöhten Stofftransport an Mikroelektroden zurückgeführt werden. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass es sich um Leckageprobleme handelt. Der Elektrolyt kriecht entweder zwischen die Nadeln und die Porenwände oder gelangt durch einzelne leergebliebene Poren zum Kupferboden. Offenkundig werden die Leckagen durch braune Flecke, die nach der Korrosionsmessung auf dem Kupferboden sichtbar sind.

Obwohl die Voltamogramme in Abb. 7.3 und Abb. 7.4 unter den gleichen Bedingungen an gleich hergestellten Proben gemessen wurden, weisen sie, besonders in den beobachteten Stromdichten, große Unterschiede auf. Ursache für die schlechte Reproduzierbarkeit der zyklischen Voltamogramme können sowohl die Leckageprobleme als auch das Vorhandensein einer Oxidschicht vor Beginn der Korrosionsmessung sein.

Nach Beendigung der Korrosionsmessung kann das Polymer aufgelöst werden, um die an der Spitze korrodierten Nadeln unter einem Rasterelektronenmikroskop (REM) zu betrachten. Abbildung 7.5 zeigt Nadeln der Probe 3 (Voltamogramm in Abb. 7.3) nach der Korrosion. Die Nadelspitzen sehen heller aus als bei nicht korrodierten Proben, vgl. z. B. Abb. 6.11. Ihre Beschaffenheit hat sich also durch die beiden Oxidations-/Reduktions-Zyklen verändert.

Da es nicht möglich war, die Nadelspitzen so zu fokussieren, dass Details zu erkennen sind, wurde eine Probe mit größeren freistehenden Nadeln unter den gleichen Bedingungen korrodiert. Abbildung 7.6 zeigt die aus Cubadierbad bei -150 mV (SCE) abgeschiedenen Kupfernadeln nach der Korrosion. Die Fluenz beträgt  $9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ , der Porendurchmesser  $2,2 \mu\text{m}$ , die Fläche aller Nadeln (Mäntel und Spitzen)  $6,8 \text{ cm}^2$  und die Fläche des nadelfreien Bodens  $3,9 \text{ cm}^2$ . Nach der Auflösung des Polymers werden die Nadeln freistehend in der oben beschriebenen Weise korrodiert.

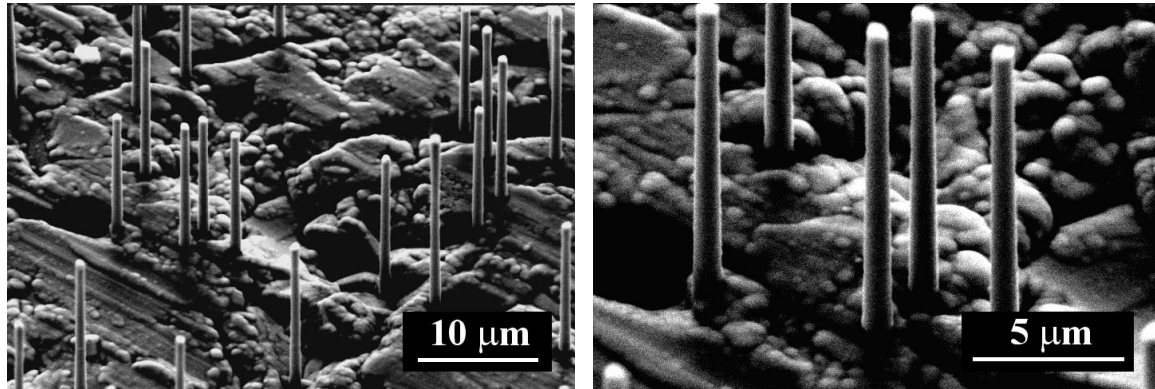


Abbildung 7.5: Im Polymer in 0,1 N Natronlauge korrodierte Kupfernadeln (Probe 3), Durchmesser  $1,2\text{ }\mu\text{m}$ , vgl. Abb. 7.3. Das Polymer wurde nach der Korrosionsmessung aufgelöst. Die Nadelspitzen haben sich durch die beiden Oxidations-/Reduktions-Zyklen verändert, erkennbar am stärkeren Kontrast.

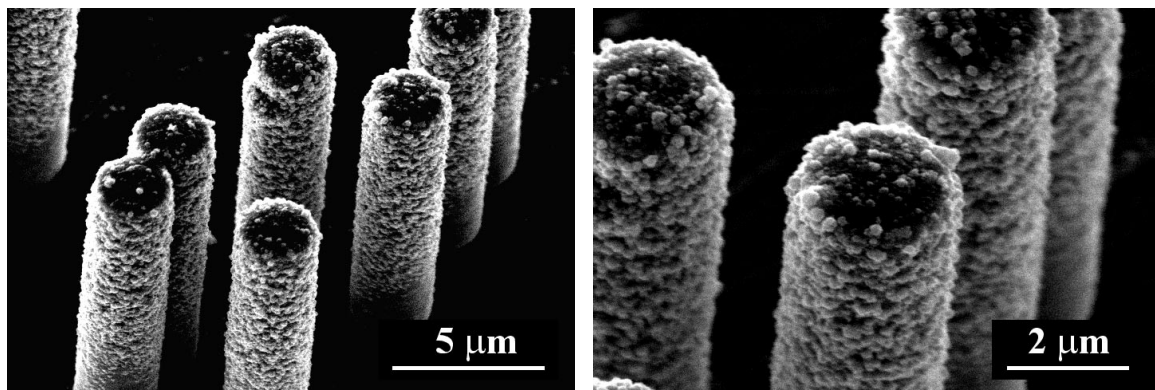


Abbildung 7.6: Kupfernadeln mit einem Durchmesser von  $2,2\text{ }\mu\text{m}$ , die nach der Auflösung des Polymers freistehend in 0,1 N Natronlauge korrodiert wurden. Die raue Oberfläche lässt vermuten, dass ein Teil der gebildeten löslichen Korrosionsprodukte im Potentialrücklauf als Kupfer wieder abgeschieden wird. EDX-Messungen zeigen keinen Sauerstoff.

Danach sind die Nadeloberflächen aufgeraut und ihr Aussehen lässt zumindest auf die Beteiligung eines Auflösungs-/Abscheidungsmechanismus bei den Oxidations- und Reduktionsreaktionen schließen. Vermutlich wird ein Teil der gebildeten löslichen Korrosionsprodukte im Potentialrücklauf wieder als Kupfer abgeschieden. Durch energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) kann jedenfalls kein Sauerstoff auf den rauen Nadelflächen nachgewiesen werden.

Außer den oben gezeigten Messungen werden auch Voltamogramme an Proben mit anderen Fluenzen und Porendurchmessern aufgenommen. Allen Messungen ist gemeinsam, dass die Stromdichten höher sind als bei makroskopischem Kupfer und dass die Voltamogramme eine größere Steigung haben. Nicht immer sind alle bei makroskopischen Kupferproben auftretenden Peaks erkennbar. Ebenso zeigen die Peaklagen eine starke Abhängigkeit von den Templatparametern. Bisher konnte jedoch noch keine den Experimenten zugrunde liegende Systematik gefunden werden.

## 7.2 Korrosionsuntersuchungen in Boratpuffer (pH = 9,2)

Basierend auf den bei der Korrosion in Natronlauge gewonnenen Erfahrungen, dass die Korrosionsvorgänge an Kupfer bei pH = 12,9 sehr komplex verlaufen, sollen die Versuchsbedingungen so weit wie möglich vereinfacht werden. Um dies zu erreichen, wird Boratpuffer mit einem pH-Wert von 9,2 als Elektrolyt verwendet, zum einen, weil die hier auftretenden Korrosionsstromdichten geringer sind, und zum anderen, weil das Löslichkeitsminimum von CuO und Cu(OH)<sub>2</sub> bei pH ≈ 9 liegt, vgl. Abschnitt 4.4.1. Zusätzlich lässt sich durch den Verzicht auf Rühren der Abtransport von dennoch gebildeten löslichen Korrosionsprodukten in den Elektrolyten kleinstmöglich halten.

Wie an den vorangegangenen Messungen deutlich zu sehen ist, kann eine anfänglich auf dem Kupfer vorhandene Oxidschicht weitere Probleme bereiten und muss deshalb vor Beginn der Messung entfernt werden. Dies geschieht durch Vorpolarisation der Probe im Stabilitätsbereich von Kupfer, meist bei -0,6 V (NHE).

Die Aufnahme von zyklischen Voltamogrammen erfolgt zwischen -1,05 V und 1,175 V (NHE), beim negativen Potential beginnend. In der Regel werden je Messung vier Potenti-alzyklen durchlaufen. Als Bezugselektrode dient eine Ag/AgCl-Elektrode mit 3 mol/l KCl-Bezugselektrolyt. Alle angegebenen Potentiale beziehen sich auf die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE). Wie schon bei den Messungen in Natronlauge, werden auch hier die Korrosionsmessungen an Kupfernadeln mit denen an makroskopischem Kupfer verglichen.

### 7.2.1 Messungen an makroskopischem Kupfer bei pH = 9,2

Im Folgenden sollen zunächst die Ergebnisse für makroskopisches Kupfer vorgestellt werden. Da sich die Korrosionseigenschaften von elektrochemisch abgeschiedenem und poliertem hochreinem Kupfer in Natronlauge kaum unterscheiden, wird hier nur das Verhalten von auf Goldfolie abgeschiedenem Kupfer untersucht.

Die Abscheidung erfolgt potentiostatisch in der großen elektrochemischen Zelle (Abb. 5.3) bei einem auf eine Ag/AgCl-Elektrode bezogenen Potential von -40 mV. Die Fläche der Goldfolie ist mit Klebeband auf 0,79 cm<sup>2</sup> begrenzt. Der verwendete Elektrolyt enthält 62,5 g/l CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O und 200 g/l konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Diese Parameter werden gewählt, weil sie den

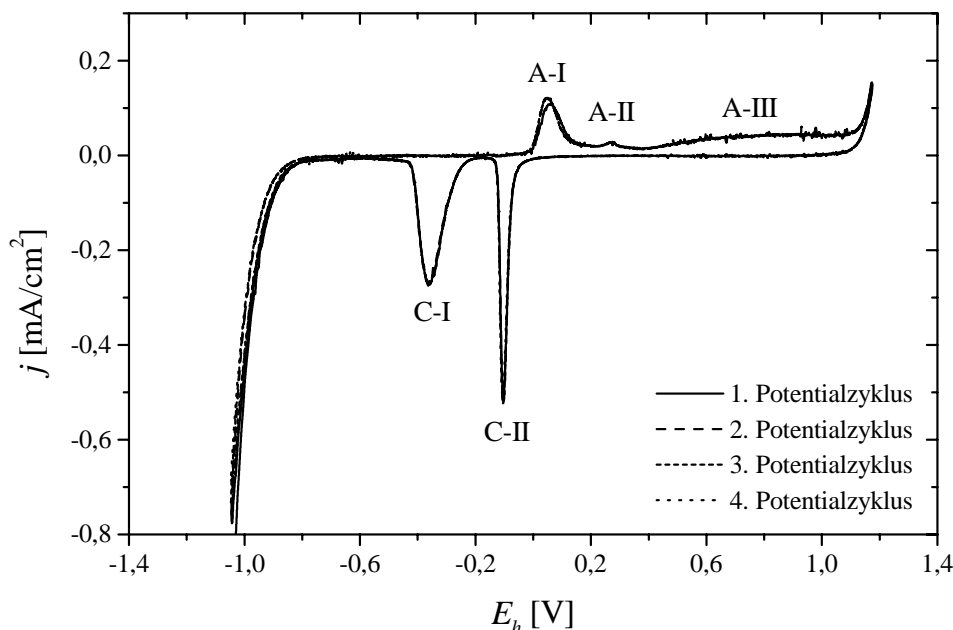


Abbildung 7.7: Zyklisches Voltamogramm für makroskopisches Kupfer in Boratpuffer. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt 10 mV/sec. Die vier durchlaufenen Potentialzyklen unterscheiden sich praktisch nicht voneinander.

zur Herstellung von einigen Nadelproben verwendeten Bedingungen entsprechen, vgl. Abschnitt 7.2.2.1.

Bei einer Abscheidungsdauer von 220 Minuten fließt eine Ladungsmenge von 107 C, was nach dem Faradayschen Gesetz Gl. 3.2 bei einer 100%igen Stromausbeute einer Kupferschichtdicke von etwa 50  $\mu\text{m}$  entspricht. Die für die Rechnung benötigten Zahlenwerte sind auf Seite 132 tabelliert. Die hier abgeschiedene Kupferschicht ist dünner als die bei dem Experiment in Natronlauge und auch die Abscheidungsbedingungen unterscheiden sich. Da jedoch elektrochemisch abgeschiedenes und poliertes Kupfer praktisch das gleiche Korrosionsverhalten in Natronlauge zeigen, wird die in Boratpuffer untersuchte Probe als vergleichbar mit der in Abschnitt 7.1.2 verwendeten angesehen.

Nach der Herstellung wird die Probe fünf Tage lang an Luft gelagert und vor den Korrosionsuntersuchungen für 70 Minuten bei  $-0,6$  mV im Elektrolyten vorpolarisiert. Abbildung 7.7 zeigt das für makroskopisches Kupfer mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/sec aufgenommene zyklische Voltamogramm.

Es weist im Potentialhinlauf zwei anodische Peaks  $A_I$  und  $A_{II}$  und den Bereich  $A_{III}$  sowie im Potentialrücklauf zwei kathodische Peaks  $C_{II}$  und  $C_I$  auf. Die Voltamogramme für alle vier durchlaufenen Potentialzyklen liegen genau aufeinander. Das zeigt, dass hier die Probenoberfläche nicht wie bei den Messungen in Natronlauge durch die ablaufenden Oxidations- und Reduktionsprozesse aufgeraut wird. Die durch Integration der Stromdichte unter den jeweiligen Peaks errechneten Ladungsdichten  $Q/A$  sind in Tab. 7.2 zusammengestellt. Die während der Korrosionsmessung fließende Ladungsmenge ist um mehrer Zehnerpotenzen kleiner als die bei der Abscheidung geflossene, d. h., dass nur eine dünne Oberflächenschicht von der Korrosion betroffen ist.

Peak	A <sub>I</sub>	A <sub>II</sub>	A <sub>III</sub>	C <sub>II</sub>	C <sub>I</sub>
$Q/A$ [C/cm <sup>2</sup> ]	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$3,83 \cdot 10^{-4}$	$2,61 \cdot 10^{-3}$	$-1,72 \cdot 10^{-3}$	$-2,67 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 7.2: Übersicht über die durch Integration der Stromdichte unter den jeweiligen Peaks errechneten Ladungsdichten  $Q/A$

Mit Hilfe der Potential-pH-Diagramme nach Pourbaix, Abb. 4.1 und Abb. 4.2, und der Zahlenwerte in Tab. 7.1 ist es möglich, das gemessene zyklische Voltammogramm zu verstehen. Begonnen werden soll mit dem Potentialhinlauf.

- Die bis zu einem Potential von  $-0,82$  V beobachtete große kathodische Stromdichte kann einer  $H_2$ -Entwicklung zugeordnet werden, die thermodynamisch für Potentiale kleiner als  $-0,54$  V möglich ist.
- Bis zu Potentialen von etwa 0 V fließt kein Strom, da die Probenoberfläche durch die Vorpolarisation von Oxiden befreit wurde. In diesem Potentialbereich ist nur Kupfer stabil.
- Peak A<sub>I</sub> hat sein Maximum bei 0,05 V und kann, da die Stromdichte bereits bei 0 V anzusteigen beginnt, der Oxidation von Cu(0) zu Cu<sub>2</sub>O ( $-0,07$  V) zugeordnet werden. Die Stromdichte fällt nach dem Peak nicht wieder auf Null ab, d. h. die Oberfläche ist nicht vollständig passiviert.
- Bei 0,27 V hat der deutlich kleinere Peak A<sub>II</sub> sein Maximum. Hier ist die Bildung von CuO und Cu(OH)<sub>2</sub> sowohl aus Cu<sub>2</sub>O als auch direkt aus Cu(0) thermodynamisch möglich. Auch ein Vergleich der beiden in Tab. 7.1 für die Peaks A<sub>I</sub> und A<sub>II</sub> angegebenen Ladungsdichten lässt keine eindeutige Antwort zu.
- In Bereich A<sub>III</sub>, der bei etwa 0,4 V anfängt, können neben festen Kupfer(II)-Verbindungen auch lösliche Cuprate entstehen.
- Ab einem Potential von 0,68 V ist thermodynamisch eine O<sub>2</sub>-Entwicklung möglich, die sich durch den starken Anstieg der Stromdichte ab einem Potential von 1,12 V bemerkbar macht.
- Im Potentialrücklauf wird nach Abklingen der O<sub>2</sub>-Entwicklung zunächst eine Stromdichte von Null beobachtet. Bei  $-0,1$  V tritt der schmale Peak C<sub>II</sub> auf, dem eine Reduktion von Cu(II)-Spezies zugeordnet werden kann.
- Bei Peak C<sub>I</sub>, der bei  $-0,36$  V auftritt, findet wahrscheinlich die Reduktion von Cu<sub>2</sub>O zu Cu(0) ( $-0,07$  V) statt.

Eine Bilanzierung der anodisch und kathodisch geflossenen Ladungsmengen, bei der die  $H_2$ - und die O<sub>2</sub>-Entwicklung nicht berücksichtigt wird, ergibt einen kathodischen Ladungsdichte-Überschuss von  $-2,5 \cdot 10^{-4}$  C/cm<sup>2</sup>. Ursache dafür ist vermutlich eine zusätzliche Oxidation des Kupfers durch den bei hohen Potentialen gebildeten Sauerstoff. Die zur Berechnung benötigten Zahlenwerte können Tab. 7.2 entnommen werden.

Diese Bilanz zeigt deutlich, dass kein Abtransport von löslichen Korrosionsprodukten ins Innere des Elektrolyten stattfindet. Auch ist das an makroskopischem Kupfer in Boratpuffer

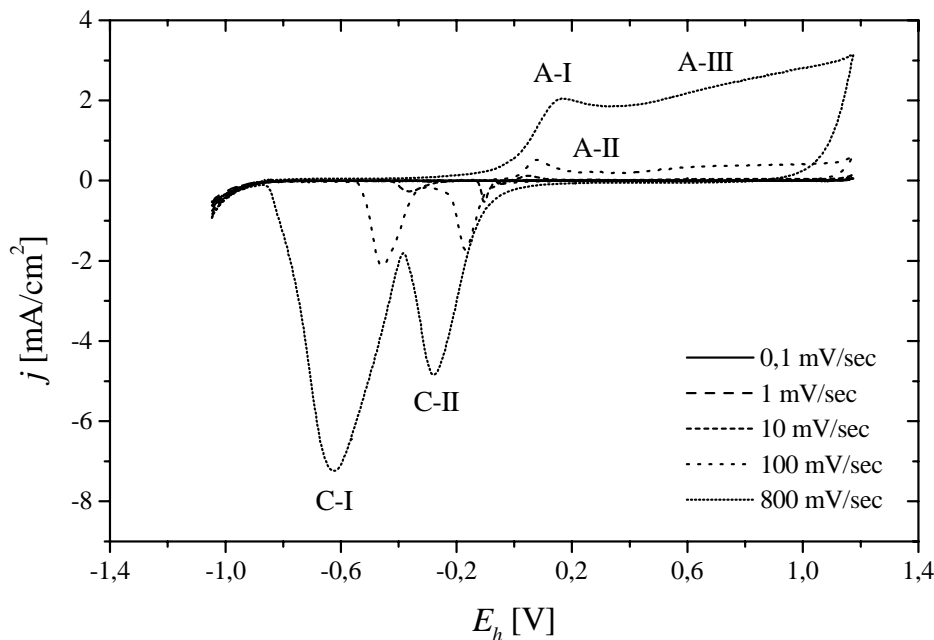


Abbildung 7.8: Zyklische Voltamogramme für makroskopisches Kupfer in Boratpuffer. Die Messkurven wurden mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen.

gemessene Voltamogramm leichter zu interpretieren ist als die in Natronlauge aufgenommenen, vgl. Abschnitt 7.1.1. Der Ansatz, Boratpuffer als Elektrolyten zu verwenden, auf Rühren zu verzichten und die Probe vorpolarisieren, war also erfolgreich.

Die hier vorgeschlagene Interpretation des gemessenen Voltamogrammes lässt sich mit den aus Messungen an 99,999% reinem makroskopischem Kupfer in Boratpuffer erhaltenen Ergebnissen von Strehblow und Titze [104] vergleichen. Auch dort wird Peak A<sub>I</sub> der Oxidation von Cu(0) zu Cu<sub>2</sub>O und Peak A<sub>II</sub> der Bildung von Kupfer(II)–Oxid– oder –Hydroxidspezies zugeordnet. Die Reduktionspeaks C<sub>I</sub> und C<sub>II</sub> stehen in engem Zusammenhang mit den gleich indizierten Peaks A<sub>I</sub> und A<sub>II</sub>. Bereich A<sub>III</sub> nimmt dagegen keinen deutlichen Einfluss auf die Struktur des Potentialrücklaufs. Die Peakzuordnung von Strehblow und Titze [104] steht im Einklang mit der hier diskutierten. Die Peaklagen können nicht miteinander verglichen werden, da die Versuchsbedingungen (Vorschubgeschwindigkeit und Umkehrpotentiale) von den hier verwendeten abweichen.

Um einen umfassenden Überblick über das Korrosionsverhalten von makroskopischem Kupfer in Boratpuffer zu erhalten, werden weitere zyklische Voltamogramme mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen, mit dem Ziel, Aussagen über die ablaufenden Reaktionsmechanismen zu erhalten, vgl. [63].

Dazu werden an derselben makroskopischen Kupferprobe nacheinander zyklische Voltamogramme mit Vorschubgeschwindigkeiten von 0,1; 1; 10; 100 und 800 mV/sec aufgenommen. Vor jeder Messung wird die Probe erneut vorpolarisiert. Abbildung 7.8 zeigt für jede Vorschubgeschwindigkeit  $v$  den zweiten Potentialzyklus. Alle anderen Zyklen sind mit dem jeweils gezeigten praktisch deckungsgleich, lediglich der erste Zyklus weicht in seltenen Fällen minimal davon ab.



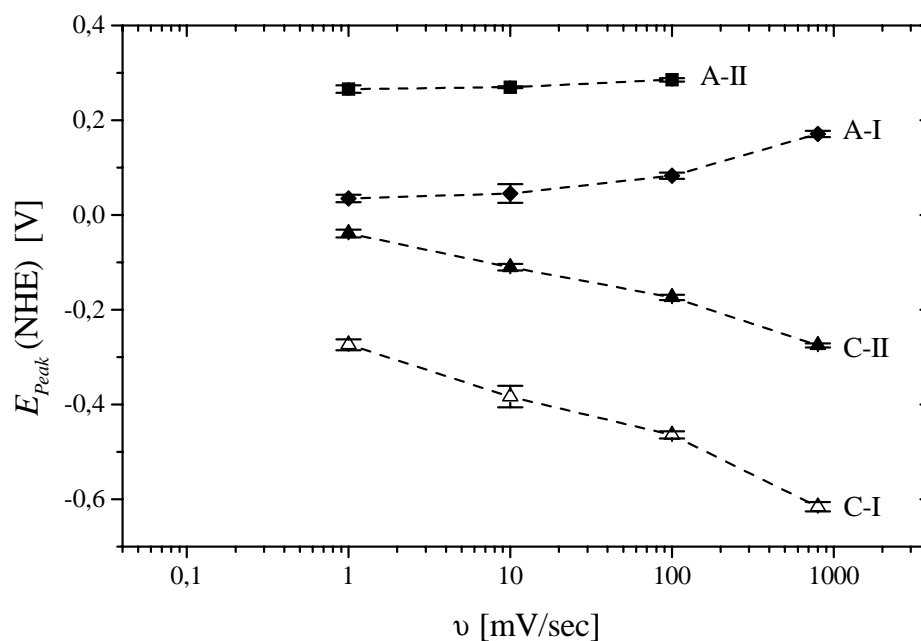


Abbildung 7.9: Abhängigkeit der Peakpotentiale  $E_{Peak}$  von der Vorschubgeschwindigkeit für makroskopisches Kupfer in Boratpuffer

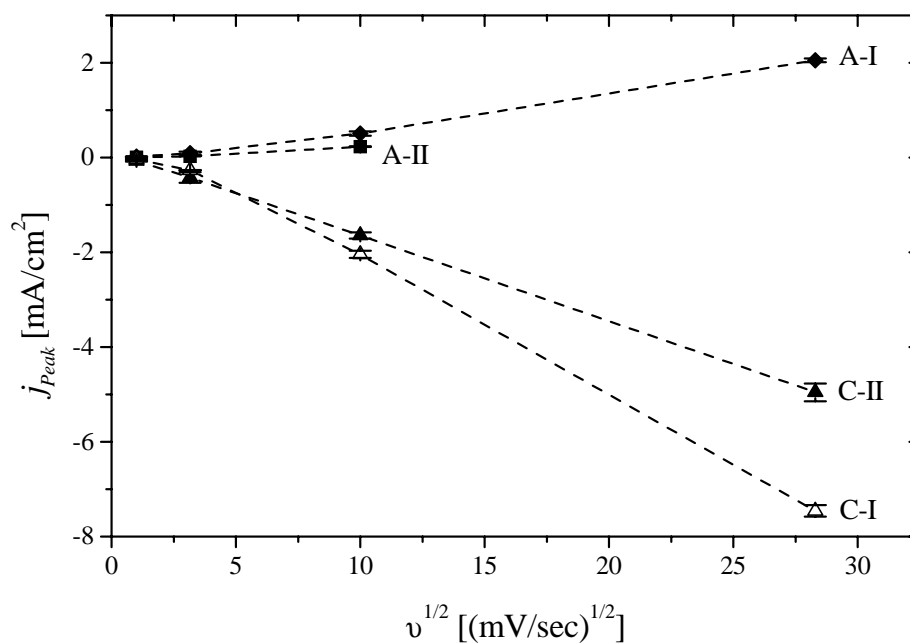


Abbildung 7.10: Abhängigkeit der Peakstromdichten  $j_{Peak}$  von der Vorschubgeschwindigkeit für makroskopisches Kupfer in Boratpuffer

Durch die Variation der Vorschubgeschwindigkeit wird die Struktur der Voltamogramme nicht deutlich verändert, lediglich bei  $v = 800$  mV/sec geht Peak A<sub>II</sub> im Bereich A<sub>III</sub> unter. Bei  $v = 0,1$  mV/sec lassen sich im Rauschen keine Peaks mehr erkennen.

Die Abhängigkeiten der Peaklagen ( $E_{Peak}$ ) und Peakhöhen ( $j_{Peak}$ ) von  $v$  sind in Abb. 7.9 und Abb. 7.10 dargestellt. Aufgetragen sind die aus allen Messungen und Potentialzyklen berechneten Mittelwerte mit Standardabweichung. Die Beträge der Peaklagen und der Stromdichten steigen mit wachsender Vorschubgeschwindigkeit an. Die Zuordnung zu einem bestimmten Reaktionsmechanismus ist jedoch erst dann möglich, wenn genau bekannt ist, welche Reaktionen zum Auftreten der einzelnen Peaks führen.

### 7.2.2 Messungen an Kupfernadeln bei pH = 9,2

Nicht nur bei den oben diskutierten Versuchsbedingungen, sondern auch bei der Nadelherstellung und Probenvorbereitung sind einige Änderungen sinnvoll, um die Reproduzierbarkeit der Korrosionsmessungen zu verbessern.

So ist es beispielsweise bei der Nadelherstellung unmöglich, die elektrochemische Abscheidung von Kupfer in den Templatporen so zu stoppen, dass genau alle Nadeln gerade die Polymeroberfläche erreicht haben. Deshalb weisen immer einige von ihnen bereits kleine Kappen auf, während sich andere noch wenige Mikrometer tief in den Poren befinden. Das kann zu komplexen, kaum reproduzierbaren Ergebnissen bei den Korrosionsuntersuchungen führen. Besser ist es daher, die Abscheidung zu stoppen, wenn sich noch alle Nadeln innerhalb der Poren befinden, also die Poren etwa halb oder zu einem Drittel gefüllt sind. Die resultierenden Proben können als zurückgesetzte Mikroscheibenelektroden-Ensembles (zurückgesetzte MEEs) aufgefasst werden.

Außerdem wird für die Korrosionsuntersuchungen jeweils nur ein Teilstück einer Probe verwendet. Dies ermöglicht es, mehrere Korrosionsuntersuchungen an einer Probe durchzuführen, und gestattet zusätzlich einen echten Vergleich von korrodierten mit unkorrodierten Nadeln. Die dem Elektrolyten ausgesetzte Fläche ist mit Klebeband begrenzt und beträgt  $0,79$  cm<sup>2</sup>. Zur Berechnung der Stromdichte dient die nach Gl. 2.10 berechnete Fläche aller Scheibenelektroden  $A_{Disks}$ .

Herstellung und Charakterisierung der verwendeten Proben werden in Abschnitt 6.3 ausführlich dargestellt. Die verwendeten Template haben eine Fluenz von  $1,25 \cdot 10^7$  cm<sup>-2</sup> und einen je nach Ätzcharge variierenden Porendurchmesser von 400 bis 430 nm. Die bei der potentiostatischen Abscheidung gemessenen Stromdichte-Zeit-Kurven für alle untersuchten Proben sind in Anhang A wiedergegeben. Die mittlere Nadellänge kann nach

$$l_{Nadeln} = l \cdot \frac{Q_{exp}}{Q_{theo}} \quad (7.1)$$

abgeschätzt werden.  $l$  ist die nominal  $30$  µm betragende Porenlänge.  $Q_{exp}$  muss durch Integration des Abscheidungsstroms über die Zeit ermittelt werden;  $Q_{theo}$  lässt sich nach Gl. 6.7 berechnen.

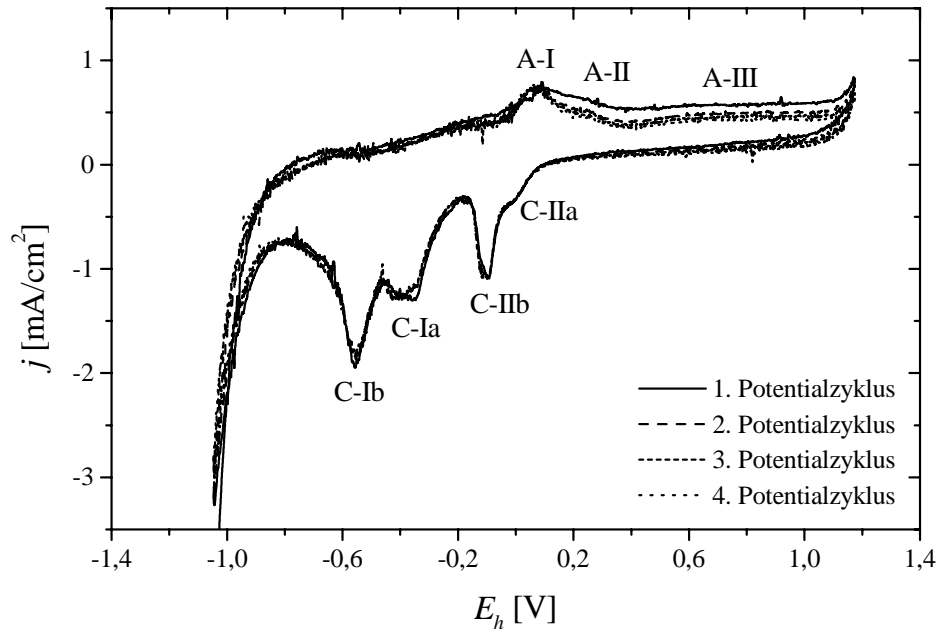


Abbildung 7.11: Zyklisches Voltamogramm für ein zurückgesetztes MEE [Probe 601(II)] mit  $f = 1,25 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ,  $d = 430 \text{ nm}$  und  $l_{\text{Nadeln}} = 15,5 \text{ }\mu\text{m}$ . Das Voltamogramm wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $10 \text{ mV/sec}$  in Boratpuffer aufgenommen.

Da die Kristallinität der hergestellten Nadeln in hohem Maße von der zur Abscheidung verwendeten Überspannung  $|\eta|$  abhängt und da die Kristallinität wiederum die Korrosionseigenschaften stark beeinflusst, werden sowohl potentiostatisch bei  $|\eta| = 120 \text{ mV}$  als auch bei  $|\eta| = 280 \text{ mV}$  abgeschiedene Nadeln untersucht. Erstere wachsen homogener und bestehen aus größeren Kristallen als letztere, vgl. Abschnitt 6.3.2.4.

#### 7.2.2.1 Korrosion von mit $|\eta| = 120 \text{ mV}$ hergestellten Kupfernadeln

Die zur Probenherstellung verwendete Überspannung von  $120 \text{ mV}$  entspricht einem auf die Ag/AgCl-Referenzelektrode bezogenen Kathodenpotential von  $-40 \text{ mV}$ . Die Abscheidung der Nadeln erfolgt also beim gleichen Potential wie die des makroskopischen Kupfers, vgl. Abschnitt 7.2.1.

Abbildung 7.11 zeigt das an einem Teilstück von Probe 601(II) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $10 \text{ mV/sec}$  gemessene zyklische Voltamogramm. Der Porendurchmesser beträgt  $430 \text{ nm}$  und die Nadellänge  $15,5 \text{ }\mu\text{m}$ . Die Messkurve soll nun mit dem unter den gleichen Bedingungen an makroskopischem Kupfer aufgenommenen Voltamogramm, Abb. 7.7, verglichen werden.

Zunächst fällt auf, dass sich diese beiden Messkurven nicht so grundlegend voneinander unterscheiden wie die in Natronlauge an makroskopischem Kupfer und an Kupfernadeln gemessenen. In Boratpuffer werden die drei anodischen Peaks  $A_I$  bis  $A_{III}$  in beiden Fällen bei genau den gleichen Peakpotentialen beobachtet. Bei der Reduktion gibt es Unterschiede. Während für makroskopisches Kupfer die beiden Peaks  $C_I$  und  $C_{II}$  beobachtet werden, treten hier zwei weitere Peaks bzw. Schultern auf. Das Peakpotential von  $C_{IIb}$  ist dabei gleich dem

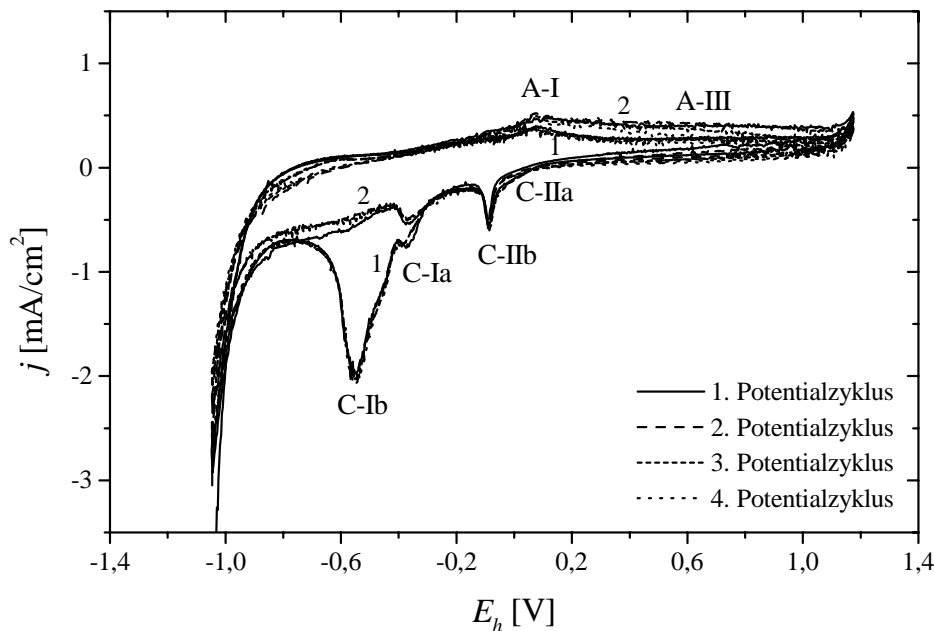


Abbildung 7.12: Zyklische Voltamogramme für die Teilstücke 1 und 2 von Probe 592(I) mit  $f = 1,25 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ,  $d = 400 \text{ nm}$  und  $l_{\text{Nadeln}} = 18,7 \text{ }\mu\text{m}$ . Die Voltamogramme wurden mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $10 \text{ mV/sec}$  in Boratpuffer aufgenommen.

von  $C_{II}$  und das von  $C_{Ia}$  gleich dem von  $C_I$ . Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die Messkurve für makroskopisches Kupfer auch Bereiche aufweist, in denen keine Reaktion stattfindet, also eine Stromdichte von Null beobachtet wird. Dagegen gibt es bei Voltamogrammen der Kupfernadeln keinen Bereich ohne Stromfluss.

Bevor weitere Überlegungen zur Voltammogrammform folgen, soll zunächst die Reproduzierbarkeit der Messung überprüft werden. Zu diesem Zweck sind in Abb. 7.12 die unter den gleichen Bedingungen an zwei Teilstücken von Probe 592(I) gemessenen Voltammogramme gezeigt. Der Porendurchmesser beträgt hier  $400 \text{ nm}$  und die durchschnittliche Nadellänge  $18,7 \text{ }\mu\text{m}$ . Die beiden Probenstücke wurden in der Zeit zwischen Herstellung und Korrosion in einem Exsikkator aufbewahrt, Stück 1 einen Tag und Stück 2 sechs Tage lang. Probe 601(II) hingegen wurde drei Tage an Luft gelagert.

In beiden Messungen an Probe 592(I) ist Peak  $A_I$  deutlich zu erkennen, Peak  $A_{II}$  dagegen ist mit Bereich  $A_{III}$  zu einer Einheit verschmolzen. Im Potentialrücklauf treten die Peaks  $C_{IIb}$  und  $C_{Ia}$  auf und Peak  $C_{IIa}$  lässt sich als Schulter erahnen.  $C_{Ib}$  ist nur bei Probenstück 1 als großer Peak deutlich sichtbar. Abgesehen von dem Bereich um das Dublett  $C_I$ , sind die für beide Teilstücke beobachteten Stromdichten gleich und etwas geringer als bei Probe 601(II). Für alle drei Messungen treten die beobachteten Peaks bei den gleichen Potentialen auf.

Als Ergebnis kann also festgehalten werden, dass die Korrosionsmessungen an sich noch im Polymer befindenden Kupfernadeln in Boratpuffer deutlich besser reproduzierbar sind als die in  $0,1 \text{ N}$  Natronlauge durchgeführten Messungen an Nadeln, die gerade die Polymeroberfläche erreicht haben. Trotzdem weisen die an zwei Teilstücken einer Probe in Boratpuffer aufgenommenen Voltammogramme offensichtliche Unterschiede auf. Dadurch wird der Schluss

nahegelegt, dass es in diesem System noch unbekannte schwer zu kontrollierende Einflussgrößen gibt.

Die bei Messungen an zwei verschiedenen Proben beobachteten Unterschiede in den Stromdichten sind, verglichen mit den in Natronlauge auftretenden, gering. Als möglich Ursache dafür kommen Gasblasen in Betracht, die einige Poren des zurückgesetzten MEEs blockieren. Das Problem tritt auch beim Füllen der Template mit Kupfer auf, wo der Elektrolyt, genauso wie hier, in die Poren kriechen muss. Dort werden die Gasblasen dadurch entfernt, dass der Elektrolyt vor dem Einfüllen in die Zelle in einen Saugkolben gefüllt und dieser in einem Ultraschallbad mit einer Pumpe evakuiert wird. Eine solche Vorbehandlung ist hier deshalb nicht möglich, weil der Elektrolyt vor der Korrosionsmessung mit Stickstoff gespült werden muss.

Ebenso kommen die bereits in Abschnitt 7.1.2 diskutierten Leckageprobleme als Ursache für die Stromdichte-Unterschiede in Betracht, auch wenn hier Hinweise darauf fehlen. Nicht zuletzt sei die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass die verschiedenen Nadellängen für die Unterschiede verantwortlich sind.

Im Vergleich zu makroskopischem Kupfer ergeben sich bei der Interpretation der in den Abbildungen 7.11 und 7.12 gezeigten Voltamogramme folgende Unterschiede:

- Im Potentialhinlauf wird bei Potentialen kleiner als  $E_{A-I}$  eine anodische Stromdichte beobachtet, die eine stattfindende Oxidation anzeigt. In diesem Potentialbereich kann nur Wasserstoff oxidiert werden, der beim Vorpolarisieren gebildet wird und sich noch in den Poren befindet, vgl. Tab. 7.1.
- Zu Beginn des Potentialrücklaufs sind die Elektroden nicht vollständig passiviert, sodass auch weiterhin die im Bereich  $A_{III}$  ablaufende Oxidation zu  $Cu(II)$ -Spezies stattfindet.
- Schulter  $C_{IIa}$  tritt bei einem um etwa 100 mV positiveren Potential als Peak  $C_{IIb}$  auf, der die Reduktion von  $Cu(II)$ -Spezies anzeigt. Wahrscheinlich werden in diesem Potentialbereich Kupfer(II)-Oxide mit unterschiedlichem Wassergehalt reduziert.
- Bei Peak  $C_{Ia}$  findet die Reduktion von  $Cu_2O$  zu  $Cu(0)$  statt. Die Ursache für den nicht immer auftretenden Peak  $C_{Ib}$  ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Aufgrund der Nähe zu Peak  $C_{Ia}$  lässt sich jedoch auf die Reduktion einer  $Cu(I)$ -Spezies mit anderem Wassergehalt schließen, die nicht bei jeder Messung gebildet wird. Eine bei der Probenlagerung gebildete Oxidschicht, die bei der Vorpolarisation nicht entfernt wird, scheidet aus, weil sie bei dem einen Tag im Exsikkator gelagerten Teilstück auftritt, bei dem sechs Tage gelagerten dagegen nicht. Außerdem tritt der Peak, wenn er vorhanden ist, in allen Potentialzyklen auf.
- Eine Berechnung der zu den einzelnen Peaks gehörenden Ladungsmengen, wie sie beim makroskopischen Kupfer durchgeführt wird, ist hier schwierig, da sich die einzelnen Peaks stark überlagern.

Als nächstes soll auch hier der Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit  $v$  auf die Voltammogrammform untersucht werden. Da selbst zwei Stücke einer Probe unterschiedlich korrodieren, werden alle Messungen nacheinander an demselben Probenstück durchgeführt. Durch mehrerer Vorversuche wurde festgestellt, dass Abweichungen zwischen nacheinander an dem selben

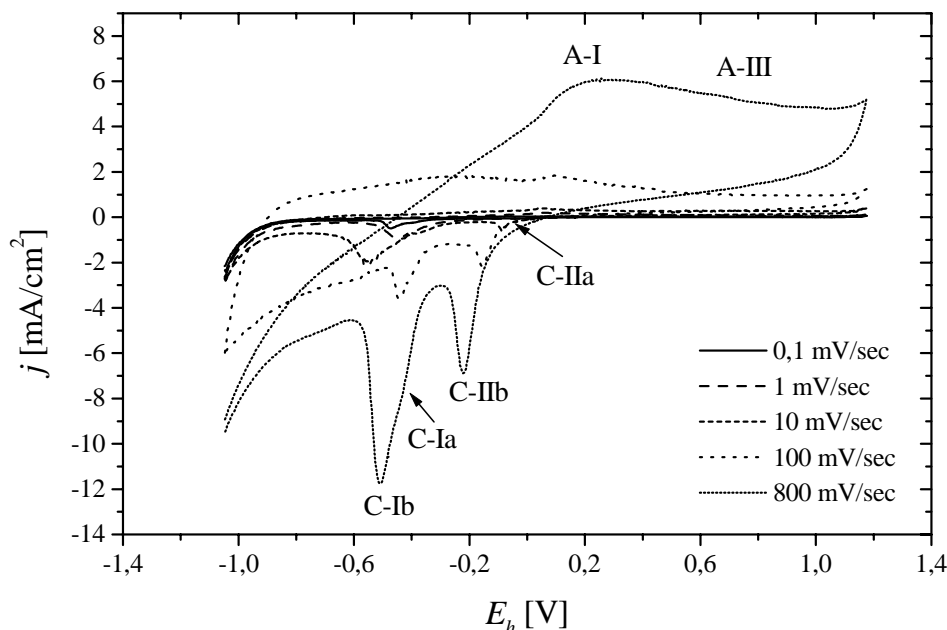


Abbildung 7.13: Zyklische Voltamogramme für Kupfernadeln in Boratpuffer [Stück 1, Probe 592(I)]. Die Messkurven wurden mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen.

Probenstück gemessenen Voltamogrammen in der Regel erst nach vier bis fünf Messungen auftreten, so dass diese Methode zu sehr zuverlässigen Ergebnissen führt.

Abb. 7.13 gibt jeweils den zweiten Potentialzyklus der mit Vorschubgeschwindigkeiten von 0,1; 1; 10; 100 und 800 mV/sec aufgenommenen Voltamogramme wieder. Alle anderen Zyklen sind mit dem gezeigten praktisch deckungsgleich, lediglich der erste Zyklus weicht in seltenen Fällen minimal davon ab. Vor jeder Messung wurde die Probe erneut vorpolarisiert.

Die Voltamogramme wirken mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit  $v$  immer verkippter. Für  $v > 10$  mV/sec kann Peak A<sub>II</sub> nicht mehr von Bereich A<sub>III</sub> unterschieden werden. Die Verschiebung der Peaklagen mit der Vorschubgeschwindigkeit ist unsystematisch. Dies steht auch damit in Zusammenhang, dass bis zu vier Reduktionspeaks bzw. Schultern beobachtet werden. Dabei kommt es vor, dass Peak und Schulter ihre Position tauschen, wie z. B. beim Dublett C<sub>I</sub>, wo für  $v = 10$  bzw. 800 mV/sec C<sub>Ia</sub> als Schulter von Peak C<sub>Ib</sub> auftritt, während es bei  $v = 100$  mV/sec umgekehrt scheint.

Im Vergleich zu makroskopischem Kupfer treten folgende Veränderungen auf: Die Voltamogramme der Kupfernadeln wirken etwas verkippt, da keine Bereiche ohne Stromfluss beobachtet werden. Außerdem lassen sich bei einigen Messungen statt zwei Peaks wie beim makroskopischen Kupfer teilweise bis zu vier Reduktionspeaks bzw. Schultern unterscheiden.

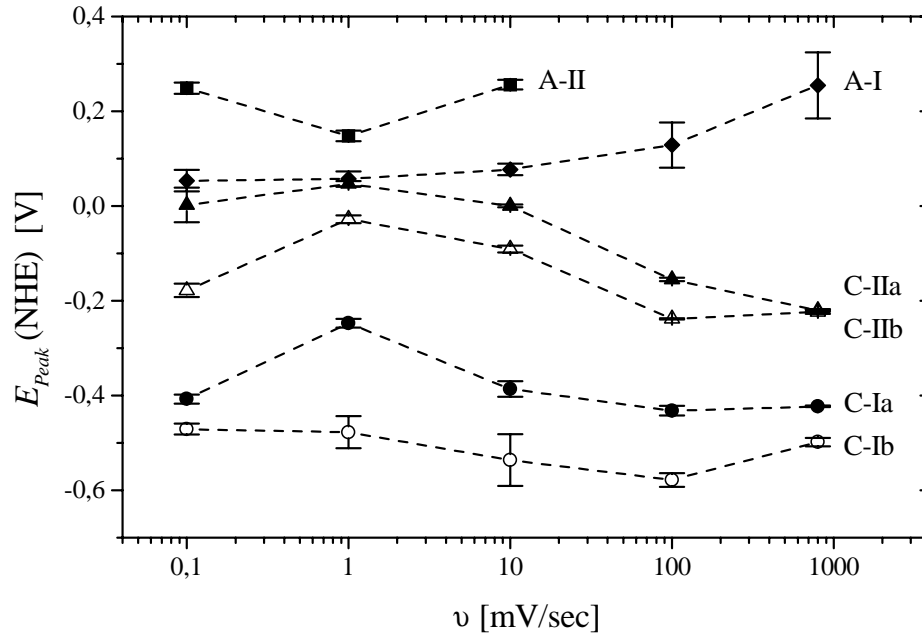


Abbildung 7.14: Abhängigkeit der Peakpotentiale  $E_{Peak}$  von der Vorschubgeschwindigkeit für bei  $|\eta| = 120$  mV hergestellte Kupfernadeln in Boratpuffer

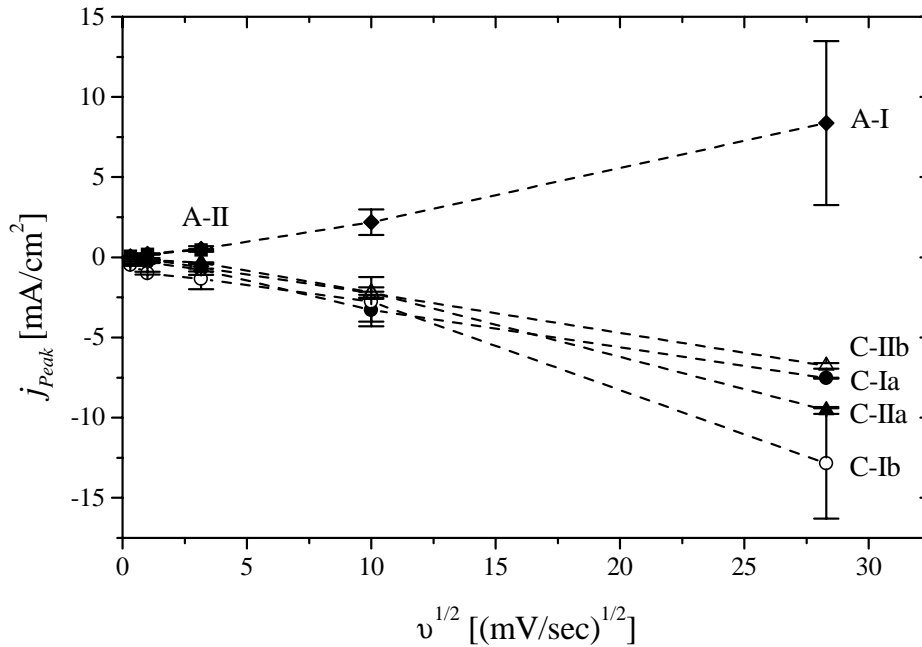


Abbildung 7.15: Abhängigkeit der Peakstromdichten  $j_{Peak}$  von der Vorschubgeschwindigkeit für bei  $|\eta| = 120$  mV hergestellte Kupfernadeln in Boratpuffer

Eine bessere Übersicht lässt sich erhalten, wenn die Abhängigkeiten der Peaklagen ( $E_h$ ) und Peakhöhen ( $j$ ) von der Vorschubgeschwindigkeit dargestellt werden. Für Kupfernadeln, die bei  $|\eta| = 120$  mV hergestellt wurden, sind sie in Abb. 7.14 und Abb. 7.15 wiedergegeben. Es sind jeweils die aus allen Messungen und Potentialzyklen berechneten Mittelwerte mit ihrer Standardabweichung aufgetragen. Nachteilig bei dieser Art der Darstellung ist, dass nur vorhandene Peaks berücksichtigt werden. Wenn ein Peak nicht in allen Messungen beobachtet wird, so geht diese Information durch die Mittelwertbildung verloren.

Während die beobachtete Abhängigkeit der Peaklagen von der Vorschubgeschwindigkeit komplex ist, steigen die Beträge der Stromdichten mit wachsender Vorschubgeschwindigkeit einfach an. Die Zuordnung dieser komplizierten Zusammenhänge zu einem bestimmten Reaktionsmechanismus ist nicht möglich.

Dem Auftreten der beiden zusätzlichen Peaks und auch dem insgesamt etwas veränderten Aussehen der Voltamogramme liegen wahrscheinlich keine speziellen Eigenschaften von zurückgesetzten MEEs zugrunde. Viel eher legt ein Vergleich mit den Ergebnissen von Strehblow und Titze [104] einerseits und De Chialvo et al. [125] andererseits nahe, dass es sich um Unterschiede in der Vorgeschichte der Kupferelektroden handelt.

Strehblow und Titze [104] haben die Korrosion von  $1,7 \text{ cm}^2$  großen 99,999% reinen Kupferstücken untersucht, welche bei  $-0,8 \text{ V}$  vorpolarisiert wurden, und Voltamogramme beobachtet, die den hier für makroskopisches Kupfer gemessenen gleichen. Die von De Chialvo et al. [125] an  $0,072 \text{ cm}^2$  großen, 99,9% reinen Kupferelektroden aufgenommenen Voltamogramme ähneln dagegen den hier für Kupfernadeln gemessenen. Geringe Unterschiede bestehen in der Wahl der Vorschubgeschwindigkeiten (10 bzw. 20 mV/sec) und der Umkehrpotentiale, was die Abweichungen in den Peaklagen erklären kann. Die ganz erheblichen Unterschiede in den Voltamogrammformen sind dagegen höchstwahrscheinlich auf verschiedene Reinheiten und Vorbehandlungen der makroskopischen Kupferproben zurückzuführen.

Bei den im Vergleich zu makroskopischem Kupfer an Kupfernadeln beobachteten höheren Stromdichten kann es sich entweder um einen erhöhten Stofftransport an Mikroelektroden oder um Leckageprobleme handeln; letzteres erscheint wahrscheinlicher. Es kann nie ganz ausgeschlossen werden, dass der Elektrolyt zwischen die Nadeln und die Porenwände kriecht, zumal es sich dabei um ein in der Literatur beschriebenes hartnäckiges Problem handelt, vgl. etwa [27, 126, 48].

Nach Menon und Martin [48] lassen sich diese Leckagen beseitigen, indem das gefüllte Polymer für kurze Zeit erhitzt wird. Dabei schrumpfen die Polymere, welche während des Herstellungsprozesses gestreckt wurden, wieder zusammen. Weil die Templatporen in dem hier vorliegenden Fall nicht vollständig gefüllt sind, können sie dadurch teilweise kollabieren. Auch die von Penner und Martin [27] beschriebene Methode, nach der das Mikroelektroden-Ensemble durch Impregnieren mit geschmolzenem Polyethylen (PE) abgedichtet wird, ist hier nicht anwendbar, weil die nur teilweise gefüllten Poren dabei mit PE verschlossen würden.

Die durch die Oxidations- und Reduktionsprozesse verursachten Veränderungen an den Nadelspitzen stützen die Annahme, dass die höheren Stromdichten bei der Korrosion von Kupfernadeln auf Leckagen zurückzuführen sind. Abbildung 7.16 zeigt Kupfernadeln der Probe 592(I) wie hergestellt, dem in Abb. 7.17 ein Teilstück 1 von Probe 592(I) nach der Korrosion gegenübergestellt ist. In beiden Fällen wurde das Polymer zuvor in Dichlormethan aufgelöst.



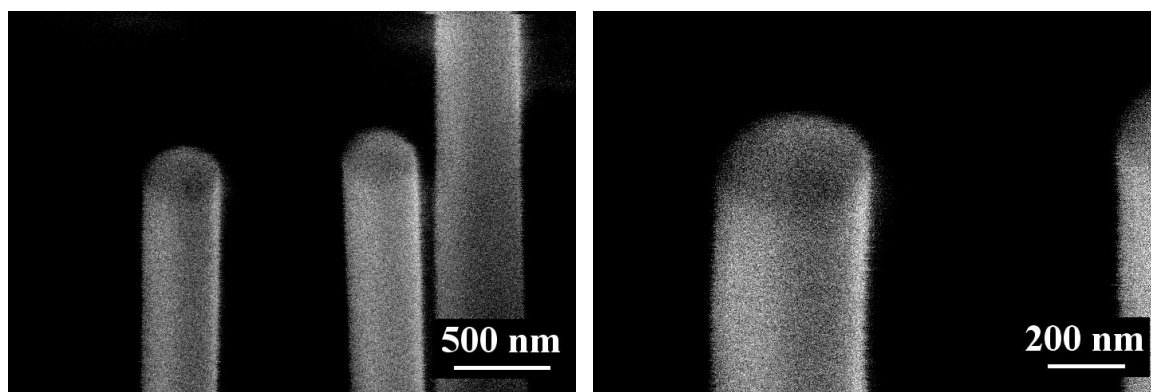


Abbildung 7.16: Kupfernadeln der Probe 592(I), wie hergestellt

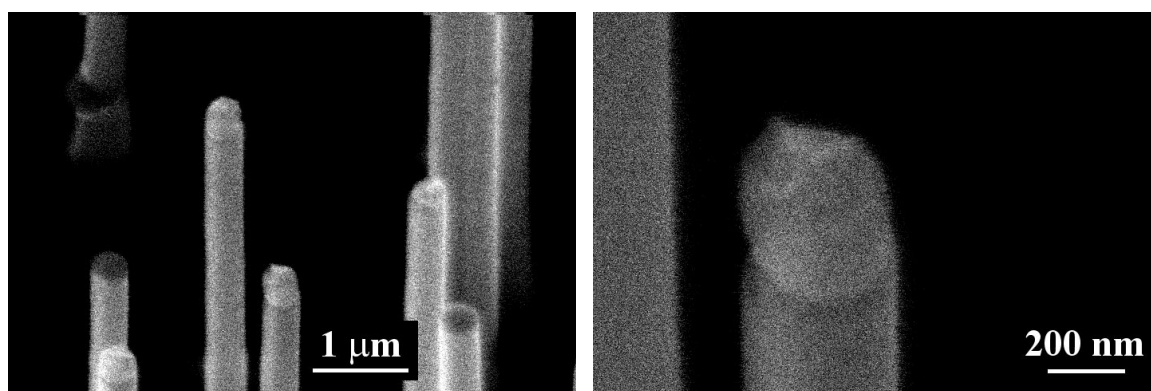


Abbildung 7.17: Kupfernadeln der Probe 592(I), Teilstück 1, nach den Korrosionsuntersuchungen. Die Nadelspitzen sind auf etwa 500 nm Länge deutlich verändert.

Bei den meisten Nadeln ist die Struktur der Spitzen auf einer Länge von etwa 500 nm deutlich sichtbar verändert. Sie schmiegen sich nicht mehr eng an die Porenwände an. Trotzdem werden in den Voltamogrammen praktisch keine Abweichungen zwischen den einzelnen Potentialzyklen beobachtet, vgl. Abb. 7.11 und Abb. 7.12. Das legt die Schlussfolgerung nahe, dass der Elektrolyt bereits zu Beginn der Untersuchungen, wahrscheinlich während des Vorpolarisierens, zwischen die Nadeln und die Porenwände eindringt. Weil mit der Zeit keine Veränderungen in den Voltamogrammen auftreten, muss gefolgert werden, dass die vom Elektrolyten benetzte Kupferoberfläche während der Untersuchung praktisch konstant bleibt.

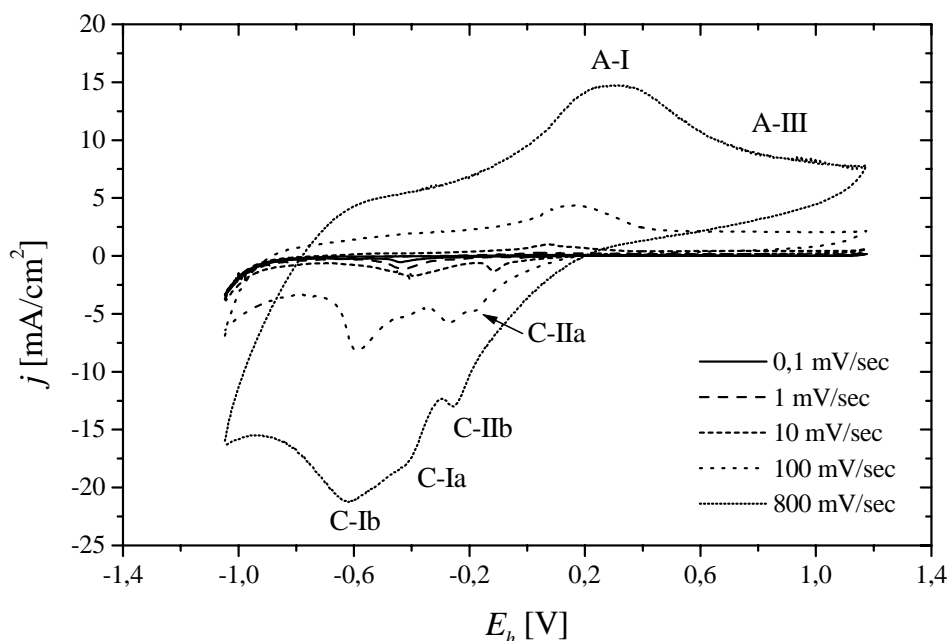


Abbildung 7.18: Zyklische Voltamogramme für Kupfernadeln in Boratpuffer [Probe 598(III)]. Die Messkurven wurden mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen.

### 7.2.2.2 Korrosion von mit $|\eta| = 280 \text{ mV}$ hergestellten Kupfernadeln

Im folgenden Abschnitt soll untersucht werden, inwieweit die Kristallinität der Nadeln ihre Korrosionseigenschaften beeinflusst. Die Größe der Kristalle, aus denen die einzelnen Nadeln bestehen, und damit die Anzahl der Korngrenzen wird durch die bei der Kupferabscheidung verwendete Überspannung  $|\eta|$  bestimmt, vgl. Abschnitt 6.3.2.4.

Im Vorabschnitt erfolgt die Diskussion der Korrosionseigenschaften von Nadeln, die mit  $|\eta| = 120 \text{ mV}$  hergestellt wurden. Diese sollen nun mit den Eigenschaften von bei  $|\eta| = 280 \text{ mV}$  abgeschiedenen Nadeln verglichen werden. Je kleiner die verwendete Überspannung ist, desto homogener wachsen die Nadeln und umso größer sind die Kristallite, aus denen die Nadeln bestehen. Weil Korrosion bevorzugt an Korngrenzen stattfindet, werden für die bei  $|\eta| = 280 \text{ mV}$  hergestellten Nadeln höhere Korrosionsstromdichten erwartet.

Abb. 7.18 zeigt die an einem Teilstück von Probe 598(III) mit Vorschubgeschwindigkeiten von 0,1; 1; 10; 100 und 800 mV/sec aufgenommenen Voltamogramme. Dargestellt ist jeweils der zweite Potentialzyklus. Vor jeder Messung wird die Probe erneut vorpolarisiert. Die Templateporen haben einen Durchmesser von 410 nm und die durchschnittliche Nadellänge beträgt 9  $\mu\text{m}$ .

Wie erwartet, werden hier höhere Stromdichten als bei Messungen an bei  $|\eta| = 120 \text{ mV}$  hergestellten Nadeln beobachtet, vgl. Abb. 7.13. Außerdem sind die Peaks breiter. In beiden Fällen treten bis zu vier Reduktionspeaks bzw. Schultern auf. In den zyklischen Voltamogrammen werden insgesamt keine großen Veränderungen beobachtet, weil sich die Präparation für beide Nadeltypen nur in der zur Abscheidung verwendeten Überspannung unterscheidet.

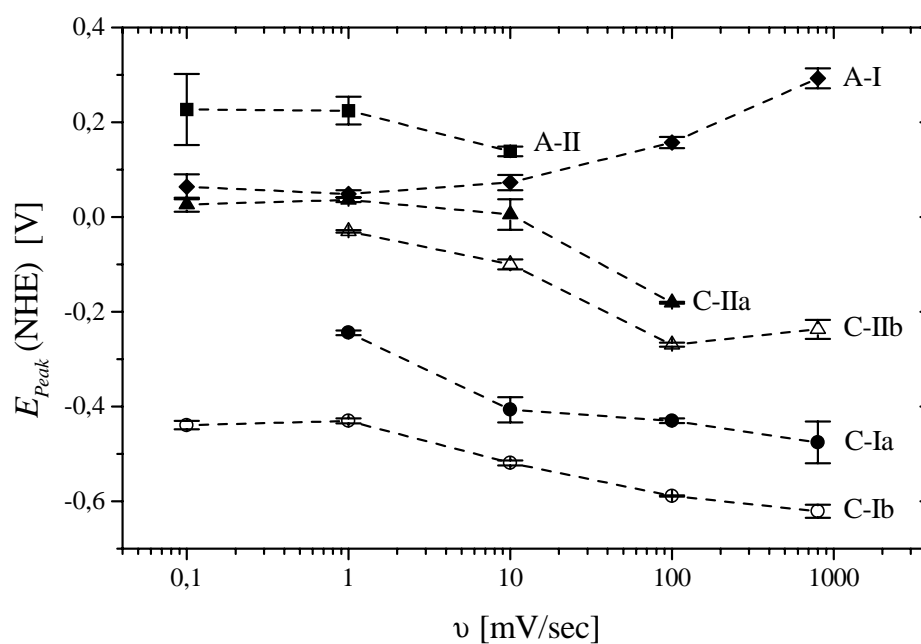


Abbildung 7.19: Abhängigkeit der Peakpotentiale  $E_{Peak}$  von der Vorschubgeschwindigkeit für Kupfernadeln, die bei  $|\eta| = 280$  mV hergestellt wurden, in Boratpuffer

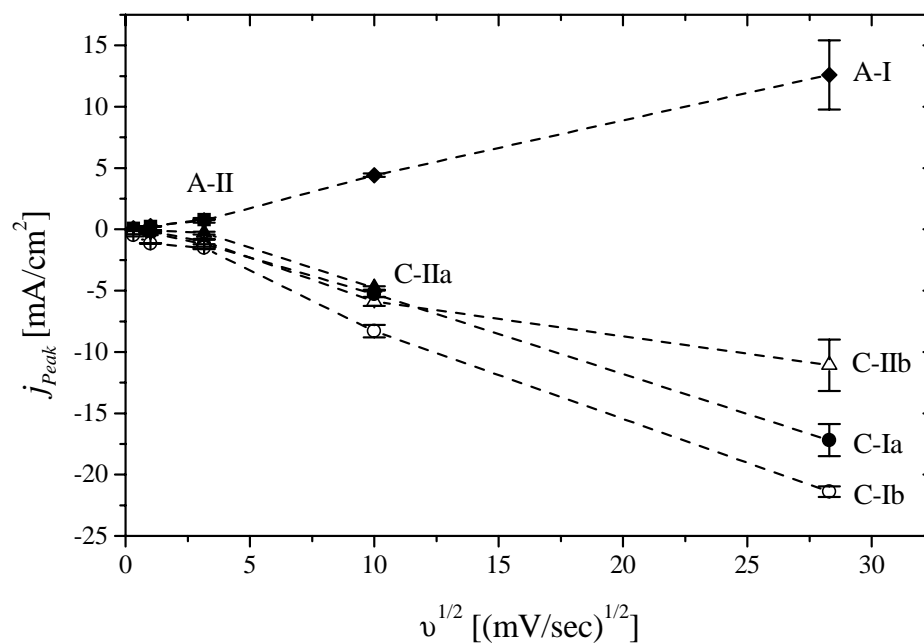


Abbildung 7.20: Abhängigkeit der Peakstromdichten  $j_{Peak}$  von der Vorschubgeschwindigkeit für Kupfernadeln, die bei  $|\eta| = 280$  mV hergestellt wurden, in Boratpuffer

Deutlich einfacher lassen sich die Peaklagen ( $E_h$ ) und Peakhöhen ( $j$ ) in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit miteinander vergleichen. In Abb. 7.19 und Abb. 7.20 sind jeweils die entsprechenden Mittelwerte mit ihren Standardabweichungen dargestellt. Verglichen werden sie mit den in Abb. 7.14 und Abb. 7.15 gezeigten Abhängigkeiten für bei  $|\eta| = 120$  mV hergestellte Nadeln.

Die Lagen der auftretenden Peaks sind praktisch von der Kristallinität der untersuchten Nadeln unabhängig. Das Fehlen einiger Peaks kann darauf zurückzuführen sein, dass für bei  $|\eta| = 280$  mV abgeschiedene Nadeln insgesamt weniger Korrosionsdaten zur Verfügung stehen als für bei  $|\eta| = 120$  mV abgeschiedene Nadeln und nicht alle Peaks bei jeder Messung auftreten. Für Nadeln, die bei  $|\eta| = 280$  mV hergestellt wurden, sind die beobachteten Beträge der Stromdichten erwartungsgemäß größer als für bei  $|\eta| = 120$  mV hergestellte Nadeln. Unterschiede in der Kristallinität haben demzufolge bei Kupfernadeln die gleichen Auswirkungen auf das Korrosionsverhalten wie bei makroskopischen Proben.

### 7.3 Schlussfolgerungen

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die an Mikroelektroden–Ensembles durchgeführten Untersuchungen nicht auf besondere Korrosionseigenschaften von Kupfernadeln im Vergleich zu makroskopischen Kupferproben hindeuten. Analog zu makroskopischem Kupfer beeinflusst die Anzahl der Kristallite, aus denen jede einzelne Nadeln besteht, nicht die Voltamogrammform. Lediglich die Korrosionsstromdichte nimmt mit einer steigenden Anzahl an Korngrenzen zu.

Generell sind die an Kupfer in alkalischen Lösungen ablaufenden Korrosionsprozesse komplex. Viele verschiedene unlösliche und lösliche Oxid- und Hydroxidverbindungen können thermodynamisch bei nur geringfügig unterschiedlichen Potentialen gebildet werden. Deshalb sind die gewählten Versuchsbedingungen so einfach wie möglich gehalten, d. h. ungerührter Boratpuffer dient als Elektrolyt und zurückgesetzte Mikroelektroden–Ensembles (MEEs) dienen als Proben.

Werden die zyklischen Voltamogramme für mikroskopische Kupfernadeln und für makroskopisches Kupfer miteinander verglichen, so lassen sich die in den vorherigen Abschnitten diskutierten Unterschiede beobachten. Jedoch kann die Frage, worauf sie beruhen, nicht so einfach beantwortet werden. Vergleiche mit in der Literatur veröffentlichten Daten [104, 125] legen nahe, dass sie nicht durch die Größe der korrodierten Objekte, sondern eher durch ihre Vorbehandlung bedingt sind. Beide im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Voltamogrammtypen werden nämlich auch von unterschiedlichen Autoren an makroskopischem Kupfer beobachtet.

Bevor eine abschließende Klärung der Frage, ob und wie sich das Korrosionsverhalten von Mikrostrukturen und Makroproben unterscheidet, möglich ist, müssen die Korrosionsprozesse an Kupfer vollständig verstanden sein. Solange die Ursache für die ganz erheblichen Abweichungen in den zyklischen Voltamogrammen von nahezu gleichen makroskopischen Kupferproben nicht geklärt werden kann, ist es unmöglich, abschließend zu entscheiden, welche Faktoren für die hier beobachteten Unterschiede verantwortlich sind.

## Kapitel 8

# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht den Herstellungsprozess von Kupfermikrostrukturen durch elektrochemische Abscheidung in geätzten Ionenspurmembranen und ihre Korrosionseigenschaften in alkalischen Elektrolyten.

Zur Analyse der potentiostatischen Metallabscheidung in den Poren von Templatfolien wird zunächst eine elektrochemische Zelle entwickelt, die die Verwendung einer Dreielektrodenanordnung zur präzisen Kontrolle der Abscheidungsbedingungen zulässt. Da eine homogene Metallabscheidung in allen Poren eine unabdingbare Voraussetzung zur Durchführung einer systematischen Untersuchung ist, werden die als kritisch erkannten Parameter und Einflussgrößen, nämlich die elektrochemische Zelle, die Abscheidung des Metallbodens und der verwendete Elektrolyt, optimiert.

Darauf aufbauend wird der Einfluss der zur Abscheidung verwendeten Überspannung sowohl auf die hergestellten Nadeln als auch auf die gemessenen Strom-Zeit-Kurven analysiert. Bei verhältnismäßig geringen Überspannungen ( $\eta < 200$  mV) weisen die auf den Kupfernadeln gewachsenen Kappen Facetten auf, für größere Überspannungen ( $\eta > 200$  mV) sehen die Kappen dagegen wie raue Pilzköpfe aus. Des Weiteren nehmen die Homogenität der Abscheidung und das Verhältnis von experimentell bestimmter Ladungsmenge zur Soll-Ladungsmenge mit zunehmender Überspannung ab.

Durch die Analyse der bei der Abscheidung gemessenen Strom-Zeit-Kurven gelingt es, ein qualitativ gültiges Modell für die Kupferabscheidung in Templatporen aufzustellen. In den Messkurven lassen sich insgesamt sechs verschiedene Bereiche unterscheiden, denen der Ablauf folgender Prozesse zugeordnet werden kann:

1. Für kleine Zeiten findet die Kupferabscheidung durchtrittskontrolliert statt.
2. Es folgt ein Übergangsbereich, in dem Durchtritts- und Diffusionsüberspannung vergleichbar groß sind.
3. Anschließend ist die Abscheidung diffusionskontrolliert. Zunächst findet lineare Diffusion innerhalb der Poren statt, weil die Dicke der Diffusionsschicht kleiner als die Länge der noch zu füllenden Pore ist.
4. Es folgt ein Bereich, in dem die radiale Diffusion von Kupferionen hin zu den Porenöffnungen den Gesamtprozess bestimmt.

5. Schließlich ist die Kupferabscheidung durch lineare Diffusion hin zur gesamten Polymeroberfläche bestimmt.
6. Sobald die Nadeln die Polymeroberfläche erreicht haben, beginnt das Wachstum von Kappen.

Um den Einfluss der Porenwände und des Porenabstandes auf den Gesamtprozess näher zu bestimmen, sind weitere Untersuchungen, bei denen die Fluenz und der Porendurchmesser systematisch variiert werden, notwendig. Ebenso werden zur quantitativen Beschreibung der Metallabscheidung in Templaten weiterreichende Modellvorstellungen als die einfache, im Rahmen dieser Arbeit entwickelte, benötigt.

Außerdem werden in dieser Arbeit die Korrosionseigenschaften der hergestellten Kupfermikrostrukturen untersucht und mit denen von makroskopischen Kupferproben verglichen. Dies geschieht durch die Aufnahme von zyklischen Voltamogrammen in 0,1 N Natronlauge und in Boratpuffer. Die in Natronlauge ablaufenden Korrosionsprozesse sind sehr komplex und führen zu schwer interpretierbaren Voltamogrammen. Ursachen dafür sind die in Natronlauge ( $\text{pH} = 12,9$ ) auftretenden großen Korrosionsstromdichten und der hohe Anteil an gebildeten löslichen Korrosionsprodukten. Bei den gewählten Versuchsbedingungen werden keine Unterschiede in den Voltamogrammen für elektrochemisch abgeschiedenes makroskopisches Kupfer und poliertes hochreines Kupfer beobachtet.

Umfangreiche systematische Untersuchungen werden in Boratpuffer ( $\text{pH} = 9,2$ ) durchgeführt, wo die Löslichkeit von  $\text{CuO}$  und  $\text{Cu(OH)}_2$  minimal ist und die auftretenden Korrosionsstromdichten deutlich geringer sind als in Natronlauge.

Ein Vergleich der mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten an makroskopischem Kupfer gemessenen zyklischen Voltamogramme mit den an zurückgesetzten Mikroelektroden-Ensembles aufgenommenen Voltamogrammen ergibt, dass die Messkurven für Kupfernadeln generell eine größere Steigung bzw. ein verkipptes Aussehen zeigen. Ebenso werden bei der makroskopischen Kupferprobe zwei Reduktionspeaks und bei Kupfernadeln bis zu vier Reduktionspeaks bzw. -schultern beobachtet.

Vergleiche mit in der Literatur veröffentlichten Daten [104, 125] legen allerdings nahe, dass es sich dabei nicht um besondere Eigenschaften von Kupfermikrostrukturen handelt, sondern um Unterschiede in Vorgeschichte und Vorbehandlung der Proben. Beide im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Voltamogrammtypen werden nämlich auch von unterschiedlichen Autoren an makroskopischen Kupferproben beobachtet. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die an Mikroelektroden-Ensembles und makroskopischen Kupferproben durchgeführten Untersuchungen nicht auf besondere Korrosionseigenschaften von Kupfernadeln mit Dimensionen im Mikrometerbereich hindeuten.

**Teil III**

**Anhang**





## Anhang A

# Strom–Zeit–Kurven für die Kupferabscheidung in Templaten

In diesem Anhang sind alle Strom–Zeit–Kurven wiedergegeben, die zur Aufstellung der Tabellen 6.2, 6.4 und 6.5 in Abschnitt 6.3 verwendet werden. Für dieselben Messungen sind sowohl die Stromdicht–Zeit–Kurven, als auch die gegen  $1/\sqrt{t}$  aufgetragenen Ströme angegeben.

Alle Kurven wurden bei der Kupferabscheidung in geätzten Ionenspurmembranen aufgenommen. Die Abscheidung erfolgte potentiostatisch bei verschiedenen Überspannungen  $\eta$ . Die Membranen haben eine Fluenz von  $1,25 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$  und je nach Ätzcharge Porendurchmesser zwischen 400 und 450 nm.

Durch Integration der Stromdichte–Zeit–Kurven werden die in Tabelle 6.2 angegebenen Ladungsmengen bestimmt. Aus den gegen  $1/\sqrt{t}$  aufgetragenen Strömen lassen sich die in Tabellen 6.4 angegebenen Achsenabschnitte und Steigungen für die drei diffusionskontrollierten Bereiche ermitteln. Ebenso können die in Tabelle 6.5 zusammengestellten Übergangszeiten abgelesen werden.

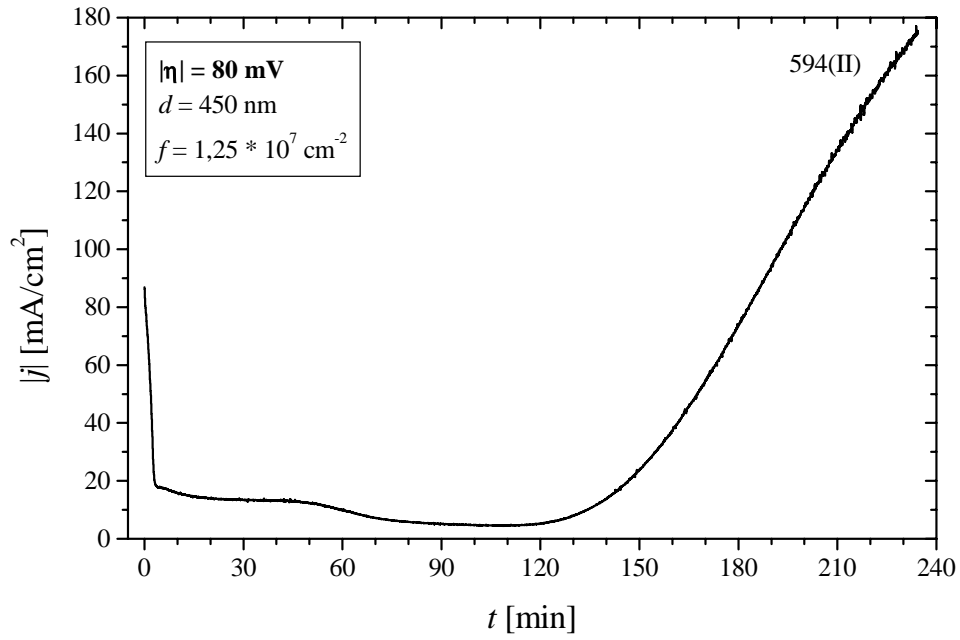


Abbildung A.1: Stromdichte-Zeit-Kurve für die potentiostatische Kupferabscheidung in einem Templat bei  $|\eta| = 80 \text{ mV}$

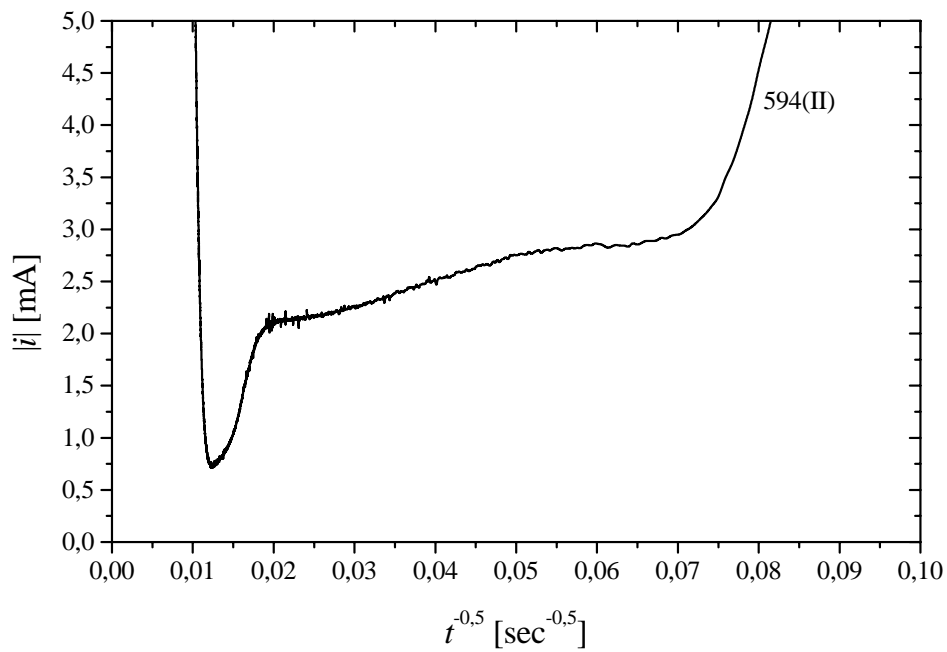


Abbildung A.2: Auftragung des Stroms als Funktion von  $1/\sqrt{t}$  für die potentiostatische Kupferabscheidung in einem Templat bei  $|\eta| = 80 \text{ mV}$

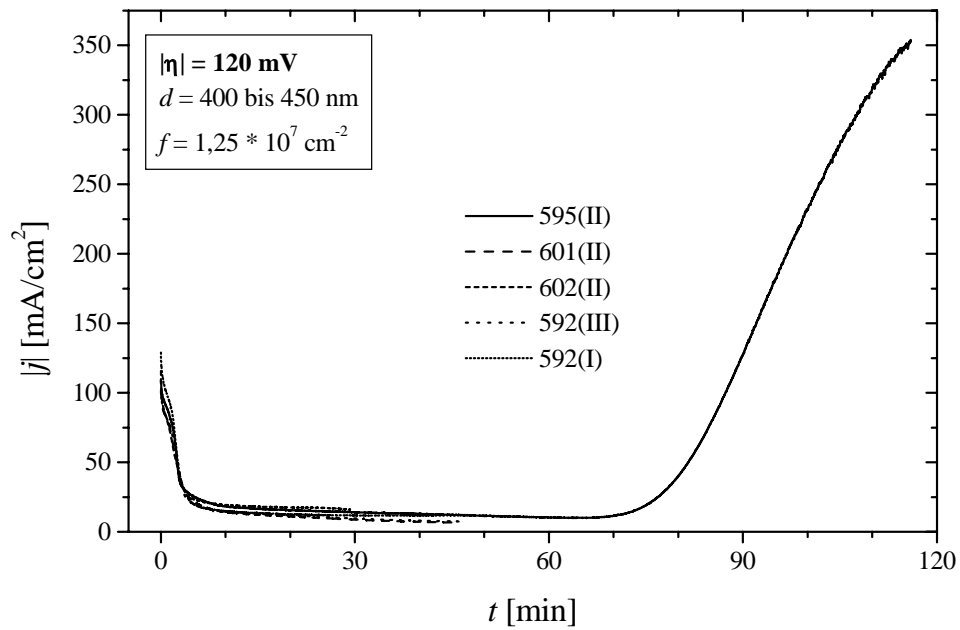


Abbildung A.3: Stromdichte-Zeit-Kurve für die potentiostatische Kupferabscheidung in einem Templat bei  $|\eta| = 120$  mV

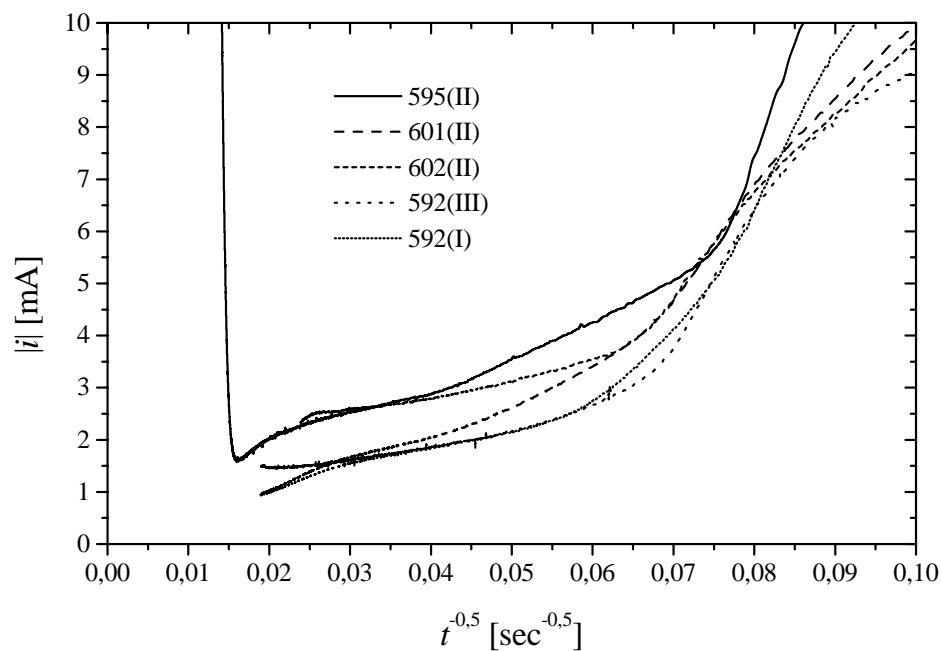


Abbildung A.4: Auftragung des Stroms als Funktion von  $1/\sqrt{t}$  für die potentiostatische Kupferabscheidung in einem Templat bei  $|\eta| = 120$  mV

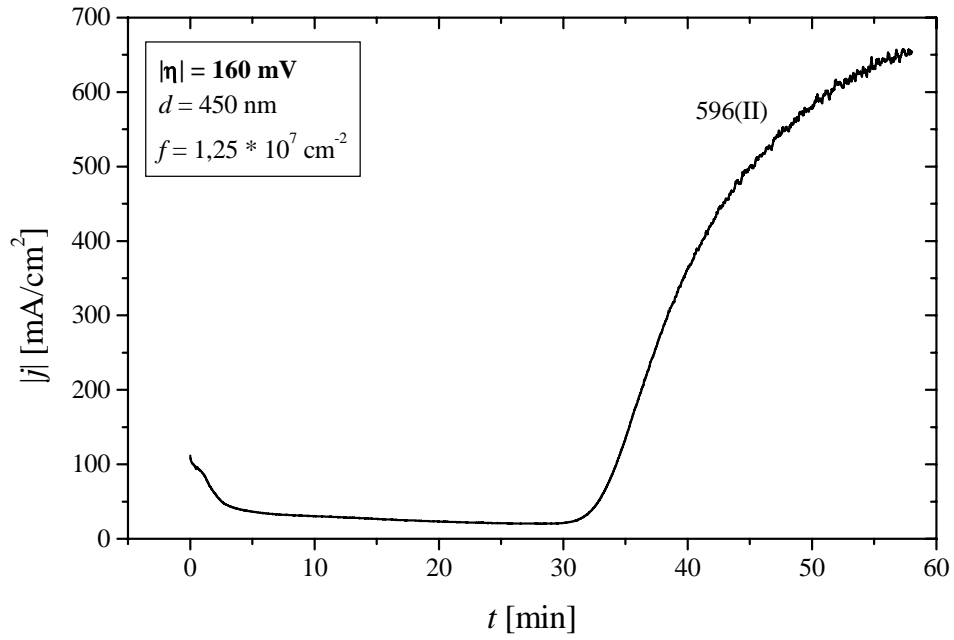


Abbildung A.5: Stromdichte-Zeit-Kurve für die potentiostatische Kupferabscheidung in einem Templat bei  $|\eta| = 160$  mV

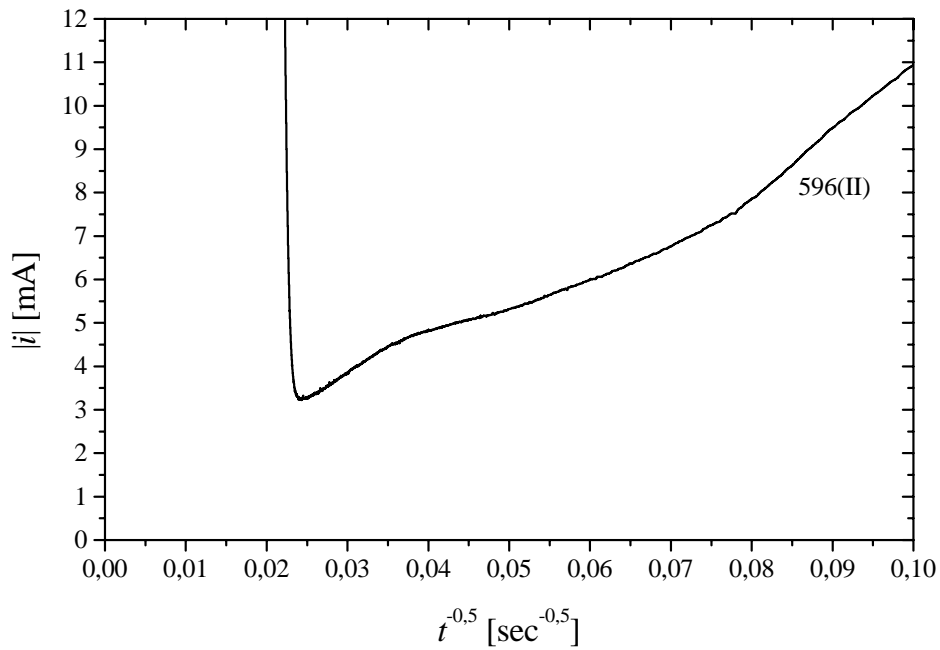


Abbildung A.6: Auftragung des Stroms als Funktion von  $1/\sqrt{t}$  für die potentiostatische Kupferabscheidung in einem Templat bei  $|\eta| = 160$  mV

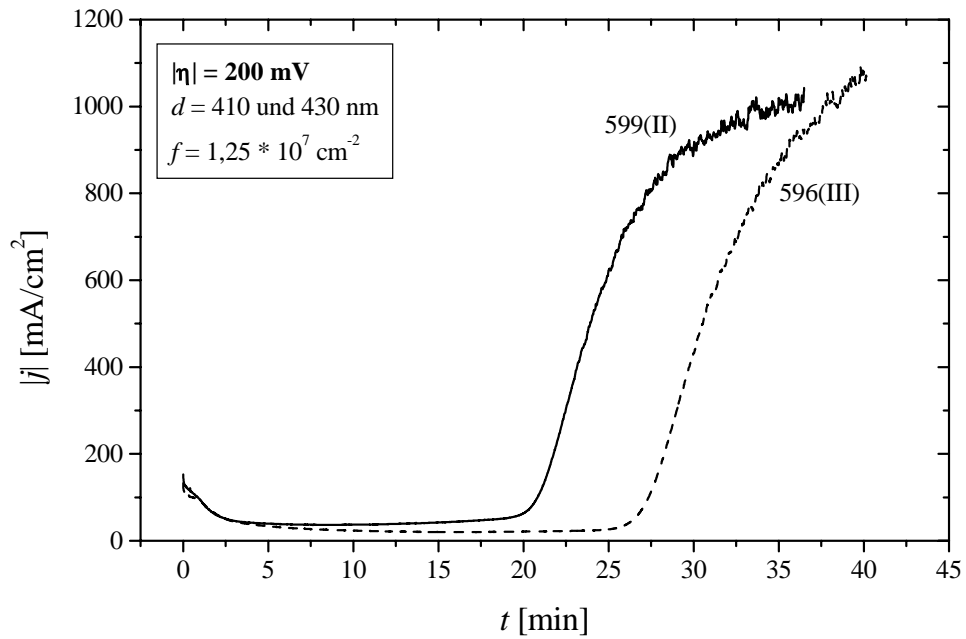


Abbildung A.7: Stromdichte-Zeit-Kurve für die potentiostatische Kupferabscheidung in einem Templat bei  $|\eta| = 200$  mV

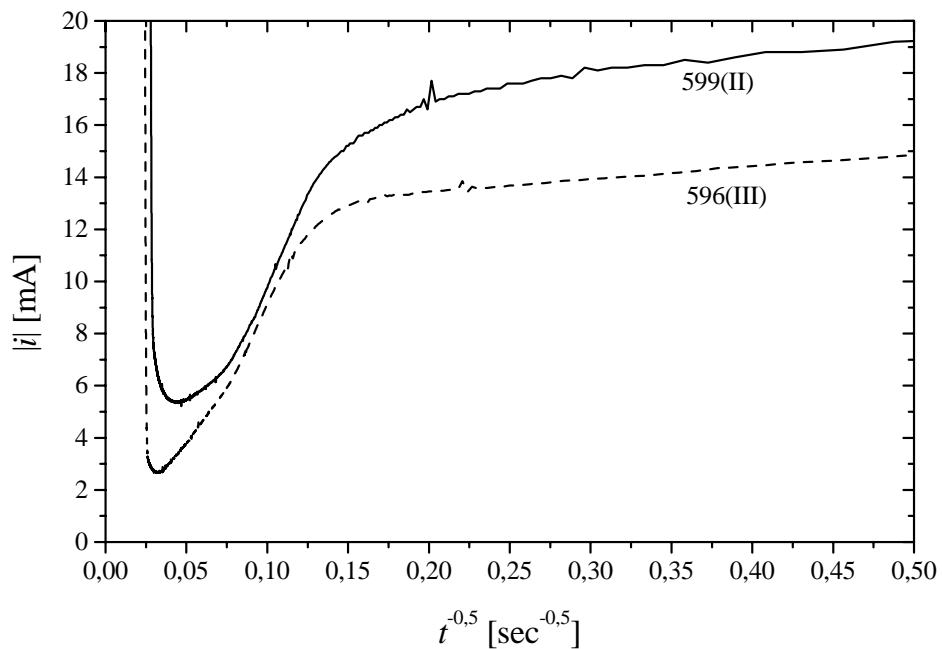


Abbildung A.8: Auftragung des Stroms als Funktion von  $1/\sqrt{t}$  für die potentiostatische Kupferabscheidung in einem Templat bei  $|\eta| = 200$  mV

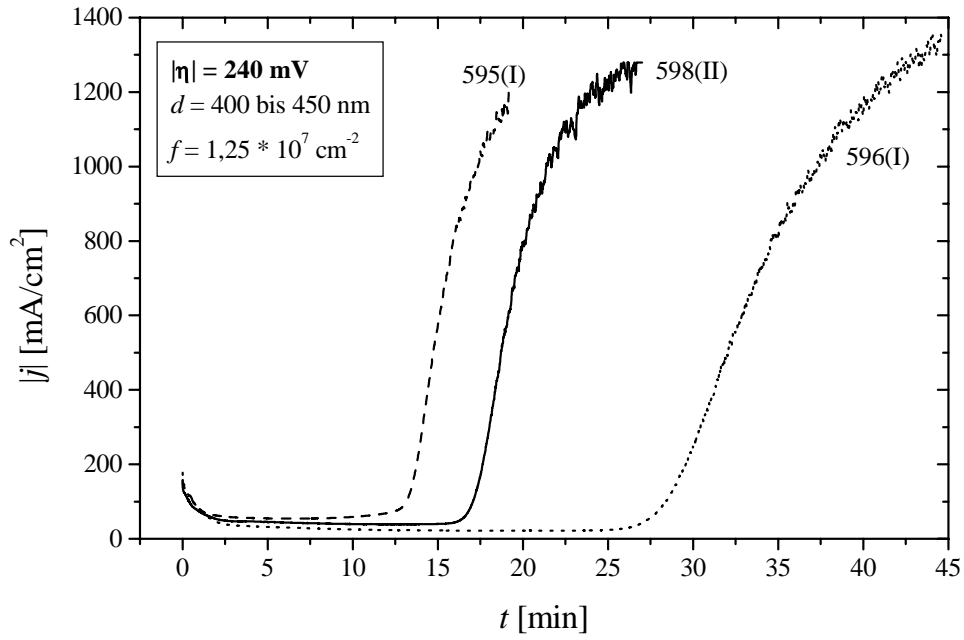


Abbildung A.9: Stromdichte-Zeit-Kurve für die potentiostatische Kupferabscheidung in einem Templat bei  $|\eta| = 240$  mV

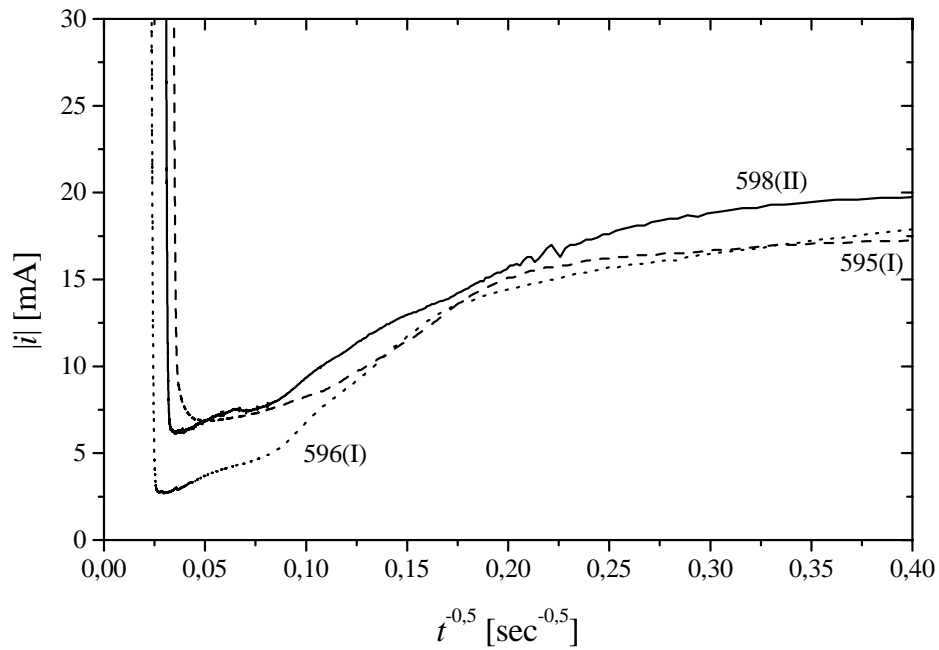


Abbildung A.10: Auftragung des Stroms als Funktion von  $1/\sqrt{t}$  für die potentiostatische Kupferabscheidung in einem Templat bei  $|\eta| = 240$  mV

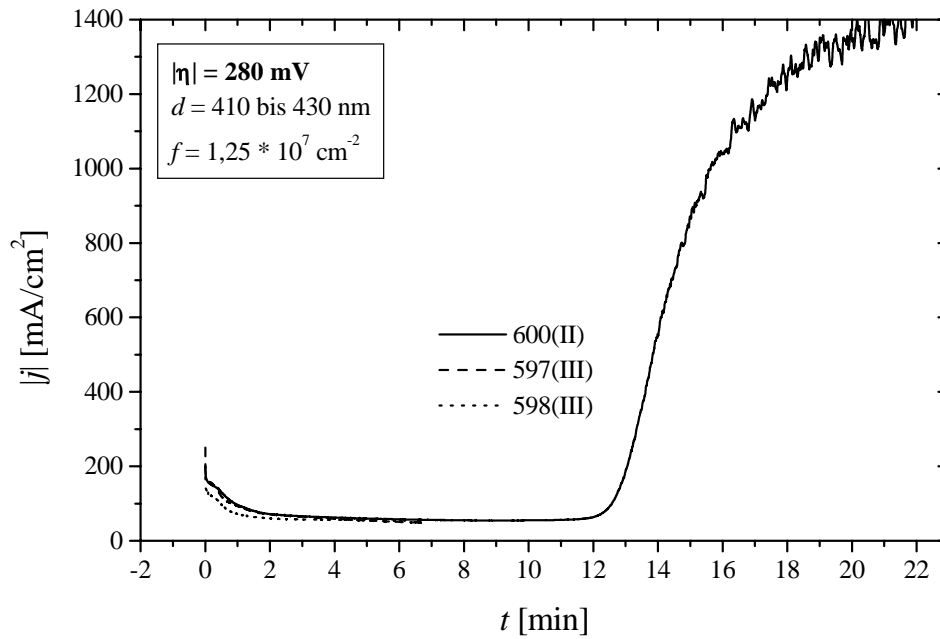


Abbildung A.11: Stromdichte-Zeit-Kurve für die potentiostatische Kupferabscheidung in einem Templat bei  $|\eta| = 280$  mV

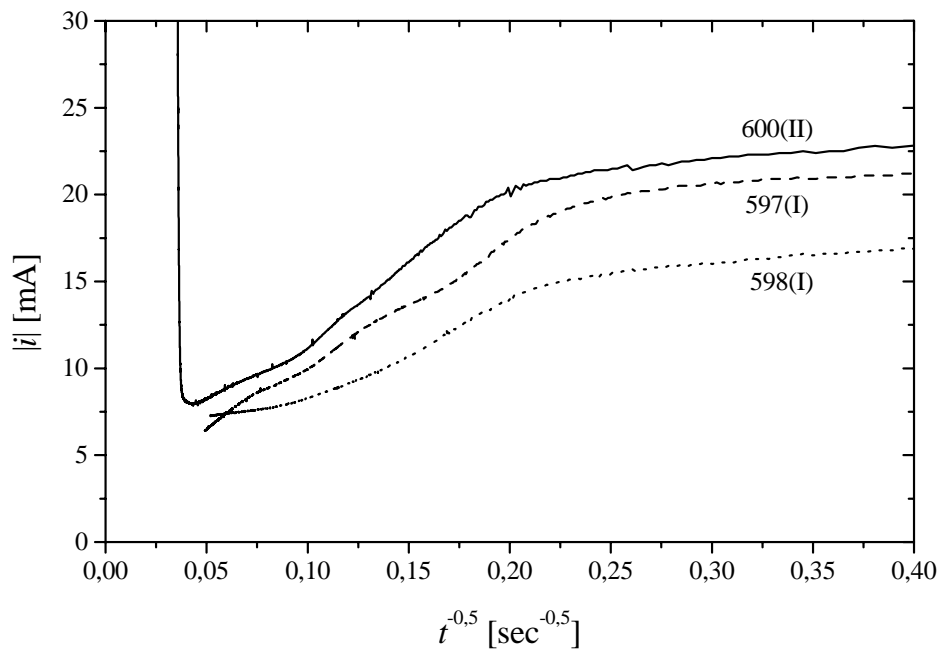


Abbildung A.12: Auftragung des Stroms als Funktion von  $1/\sqrt{t}$  für die potentiostatische Kupferabscheidung in einem Templat bei  $|\eta| = 280$  mV

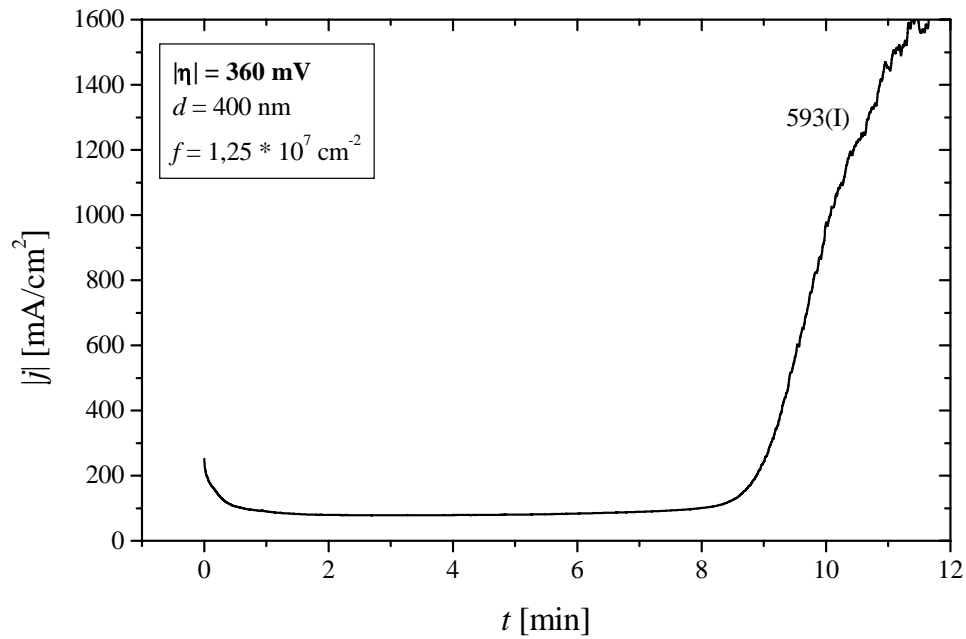


Abbildung A.13: Stromdichte-Zeit-Kurve für die potentiostatische Kupferabscheidung in einem Templat bei  $|\eta| = 360$  mV

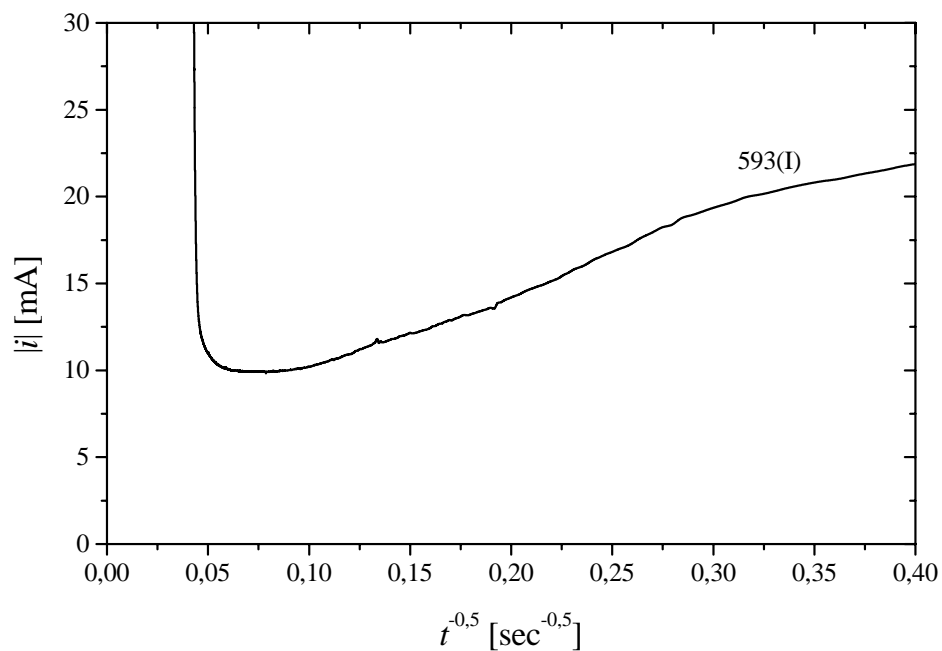


Abbildung A.14: Auftragung des Stroms als Funktion von  $1/\sqrt{t}$  für die potentiostatische Kupferabscheidung in einem Templat bei  $|\eta| = 360$  mV



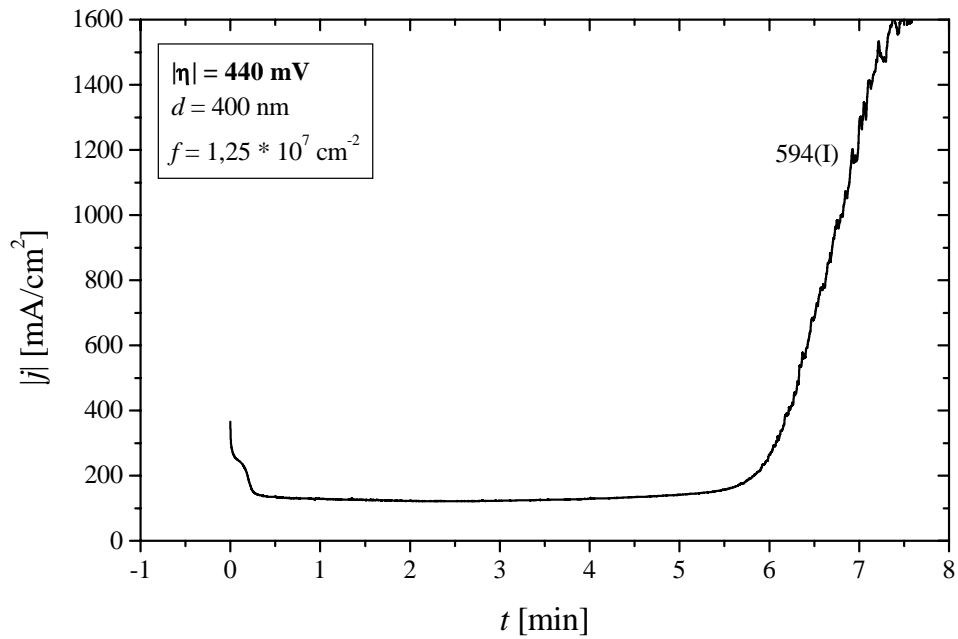


Abbildung A.15: Stromdichte-Zeit-Kurve für die potentiostatische Kupferabscheidung in einem Templat bei  $|\eta| = 440$  mV

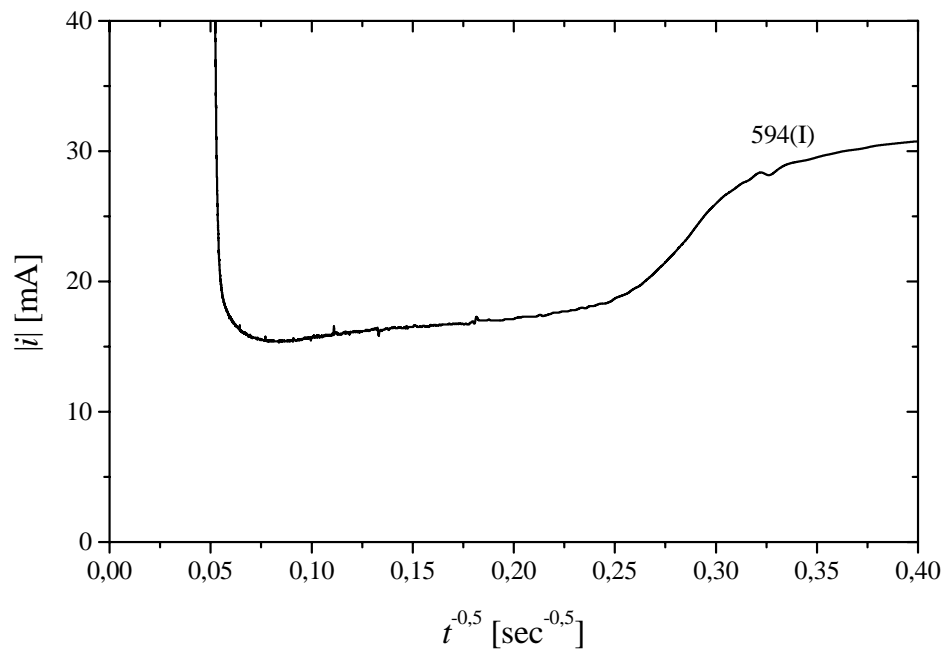


Abbildung A.16: Auftragung des Stroms als Funktion von  $1/\sqrt{t}$  für die potentiostatische Kupferabscheidung in einem Templat bei  $|\eta| = 440$  mV



## Anhang B

# Variablen– und Abkürzungsverzeichnis

### Verzeichnis der im Text verwendeten Variablen

Einige der Variablen haben mehrere Bedeutungen. Welche jeweils gemeint ist, ergibt sich aus dem Zusammenhang.

$a$	Aktivität, Konstante
$A$	Fläche, Variable
$A_{Disks}$	Fläche aller Scheibenelektroden eines Ensembles
$A_{ges}$	Gesamtfläche
$A_{inert}$	Fläche der Membran ohne Poren
$A_{Poren}$	Fläche aller Poren
$B$	Variable
$c$	Konzentration
$c_M$	Konzentration der ad-Atome
$c_{ox}$	Konzentration der oxidierten Spezies
$c_{red}$	Konzentration der reduzierten Spezies
$c_0$	Konzentration an der Elektrode
$c_\infty$	Bulkkonzentration
$C$	Variable
$d$	Porendurchmesser = Scheibendurchmesser
$d_{cc}$	Porenabstand Mitte zu Mitte
$D$	Diffusionskoeffizient
$D_{Bulk}$	im Bulkelektrolyten geltender Diffusionskoeffizient
$D_{ox}$	Diffusionskoeffizient der oxidierten Spezies
$D_{Poren}$	in den Poren geltender Diffusionskoeffizient
$D_{red}$	Diffusionskoeffizient der reduzierten Spezies
$e^-$	Elektron

$(d\mathcal{E}/dx)$	spezifische Energie
$\mathcal{E}$	Energie
$E$	Elektrodenpotential
$E_a$	anodisches Umkehrpotential
$E_h$	Potential bezogen auf die Normal–Wasserstoffelektrode
$E_k$	kathodisches Umkehrpotential
$E_{Ruhe}$	Ruhepotential
$E^0$	Gleichgewichtspotential
$E^\ominus$	Standardpotential
$f$	Fluenz = Anzahldicke
$F$	Faraday–Konstante
$i$	Strom, Laufvariable
$j$	Stromdicke
$j_a$	anodische Teilstromdicke
$j_d$	Diffusionsstromdicke
$j_k$	kathodische Teilstromdicke
$j_m$	Migrationsstromdicke
$j_0$	Austauschstromdicke
$J$	Flussdicke
$J_d$	Diffusionsflussdicke
$J_k$	Konvektionsflussdicke
$J_m$	Migrationsflussdicke
$k$	Geschwindigkeitskonstante
$k_a$	Geschwindigkeitskonstante der anodischen Teilreaktion
$k_k$	Geschwindigkeitskonstante der kathodischen Teilreaktion
$l$	Porenlänge
$l_{frei}$	Länge der noch zu füllenden Pore
$l_K$	Länge des Ätzkegels
$l_{Nadeln}$	Nadellänge
$L$	dimensionslose Porenlänge
$m$	Masse
$M$	Molmasse
$Me$	Metall
$n$	Stoffmenge
$P$	nominale Porosität
$P_{eff}$	effektive Porosität
$Q_{exp}$	experimentell ermittelte Ladungsmenge
$Q_{theo}$	berechnete Ladungsmenge

$r$	Radius, Abstand bei Verwendung von Kugelkoordinaten
$r_0$	Elektrodenradius
$R$	ideale Gaskonstante, Radius der Isolatorfläche
$S$	Selektivität
$S_{\text{int}}$	Zwischenprodukt
$S_{\text{ox}}$	oxidierte Substanz
$S_{\text{red}}$	reduzierte Substanz
$t$	Zeit
$t_{t \rightarrow h}$	Übergangszeit von hemisphärischer zu radialer Diffusion
$t_t$	Übergangszeit
$T$	Temperatur
$u$	dimensionslose Zeit, Scharifker [62] folgend
$u$	Nukleon
$v$	Geschwindigkeit
$v_b$	Bulkätzrate
$v_s$	Spurätzrate
$V$	Volumen
$V_m$	molares Volumen
$x$	Abstand
$x^*$	Position der Elektrodenoberfläche
$y$	Ortsvariable
$z$	Elektronenanzahl, Ionenwertigkeit, Durchtrittswertigkeit
$z^*$	effektive Ionenladung
$\alpha$	Durchtrittsfaktor
$\beta$	Halbwinkel des Ätzkegels
$\gamma$	Aktivität
$\delta$	Dicke der Diffusionsschicht
$\eta$	Überspannung
$\eta_D$	Durchtrittsüberspannung
$\theta$	Bedeckungsgrad
$\lambda$	von Gerischer und Vielstich [90] definierter Parameter
$\rho$	Dichte
$\sigma$	spezifische Leitfähigkeit
$\tau$	dimensionslose Zeit, Aoki und Osteryoung [70] folgend
$v$	Vorschubgeschwindigkeit
$\phi$	elektrisches Potential

**Verzeichnis von gebräuchlichen Abkürzungen**

EDX	energiedispersive Röntgenanalyse
MEE	Mikroelektroden-Ensemble
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode
PE	Polyethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
SCE	gesättigte Kalomel-Elektrode
STM	Rastertunnelmikroskop

**Häufig benötigte Zahlenwerte**

Parameter	Zahlenwert
$E_{\text{Ag/AgCl}} (3 \text{ mol/l AgCl})$	0,207 V
$E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^{\ominus}$	0,340 V
$E_{\text{Pt/H}_2, \text{H}^+}^{\ominus}$	0,0 V
$E_{\text{SCE}}$	0,2415 V
$F$	96485,3 C/mol
$M_{\text{Cu}}$	63,546 g/mol
$R$	8,314 J/(K·mol)
$z$	2
$\rho_{\text{Cu}}$	8,9 g/cm <sup>3</sup>

# Literaturverzeichnis

- [1] G. A. Ozin. *Nanochemistry: Synthesis in diminishing dimensions*. Adv. Mater. **4** (1992) 612–649.
- [2] J. W. Schultze und V. Tsakova. *Electrochemical microsystem technologies: from fundamental research to technical systems*. Electrochim. Acta **44** (1999) 3605–3627.
- [3] G. Bachmann. *Zukunftschancen durch Nanotechnologie*. Phys. Bl. **55** (1999) 57–61.
- [4] C. R. Martin und D. T. Mitchell. *Nanomaterials in analytical chemistry*. Anal. Chem. **70** (1998) 322 A – 327 A.
- [5] K. D. Wise und K. Najafi. *Microfabrication techniques for integrated sensors and microsystems*. Science **254** (1991) 1335–1342.
- [6] D. M. Rück, G. Siegert, R. Spohr und C. Trautmann. *Schwerionen als Texturwerkzeug*. Metalloberfläche **45** (1991) 535–537.
- [7] B. E. Fischer und R. Spohr. *Teilchenspuren in der Mikrotechnik. II. Anwendungsbeispiele*. Naturwissenschaften **75** (1988) 117–122.
- [8] Artikelserie. *Copper metallization*. Mater. Res. Bull. **28** (1993) 18–56.
- [9] Artikelserie. *Copper metallization in industry*. Mater. Res. Bull. **29** (1994) 15–75.
- [10] A. A. Gewirth, P. C. Andricacos und J. A. Switzer. *Hot topics in electrodeposition*. Interface **7** (1998) 22–25.
- [11] S. Pons und M. Fleischmann. *The behavior of microelectrodes*. Anal. Chem. **59** (1987) 1391 A–1399 A.
- [12] R. M. Wightman. *Voltammetry with microscopic electrodes in new domains*. Science **240** (1988) 415–420.
- [13] R. B. Comizzoli, R. P. Frankenthal, P. C. Milner und J. D. Sinclair. *Corrosion of electronic materials and devices*. Science **234** (1986) 340–345.
- [14] W. Kautek, M. Geuß, M. Sahre, P. Zhao und S. Mirwald. *Multi-method analysis of the metal/electrolyte interface: Scanning force microscopy (SFM), quartz microbalance measurements (QMB), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and grazing incidence x-ray diffractometry (GIXD) at a polycrystalline copper electrode*. Surf. Interface Anal. **25** (1997) 548–560.

- [15] S. Sathiyarayanan, M. Sahre und W. Kautek. *Influence of surface morphology on the oxidation of metal electrodes studied by in-situ grazing incidence x-ray diffractometry*. Fresenius J. Anal. Chem. **363** (1999) 197–201.
- [16] H.-H. Strehblow und H.-D. Speckmann. *Corrosion and layer formation of passive copper in alkaline solutions*. Werks. Korros. **35** (1984) 512–519.
- [17] U. Bertocci und D. R. Turner. *Encyclopedia of electrochemistry of elements*, Band II. 383. Hrsg.: A. J. Bard. Marcel Dekker, Inc., New York 1974.
- [18] C. R. Martin. *Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach*. Science **266** (1994) 1961–1966.
- [19] C. R. Martin. *Membrane-based synthesis of nanomaterials*. Chem. Mater. **8** (1996) 1739–1746.
- [20] J. Vetter, D. Dobrev und R. Faller. *Preparation of long microchannels in polymers irradiated with heavy ions at SIS*. GSI Nachrichten **09** (1995) 7–9.
- [21] B. E. Fischer und R. Spohr. *Production and use of nuclear tracks: imprinting structure on solids*. Rev. Mod. Phys. **55** (1983) 907–948.
- [22] R. C. Furneaux, W. R. Rigby und A. P. Davidson. *The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium*. Nature **337** (1989) 147–149.
- [23] G. E. Possin. *A method for forming very small diameter wires*. Rev. Sci. Instrum. **41** (1970) 772–774.
- [24] S. K. Chakarvarti und J. Vetter. *Morphology of etched pores and microstructures fabricated from nuclear track filters*. Nucl. Instr. and Meth. **B 62** (1991) 109–115.
- [25] M. J. Tierney und C. R. Martin. *Transparent metal microstructures*. J. Phys. Chem. **93** (1989) 2878–2880.
- [26] W. D. Williams und N. Giordano. *Fabrication of 80 Å metal wires*. Rev. Sci. Instrum. **55** (1984) 410–412.
- [27] R. M. Penner und C. R. Martin. *Preparation and electrochemical characterization of ultramicroelectrode ensembles*. Anal. Chem. **59** (1987) 2625–2630.
- [28] T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson und C. L. Chien. *Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires*. Science **261** (1993) 1316–1319.
- [29] K. I. Arai, Y. Wakui, K. Ohmori und T. Tokushima. *Magnetic properties of iron electro-deposited alumite films*. IEEE Trans. Magn. **MAG-23** (1987) 2245–2247.
- [30] D. Al-Mawlawi, C. Z. Liu und M. Moskovits. *Nanowires formed in anodic oxide nanotemplates*. J. Mater. Res. **9** (1994) 1014–1018.
- [31] S. Kawai und R. Ueda. *Magnetic properties of anodic oxide coatings on aluminum containing electrodeposited Co and Co-Ni*. J. Electrochem. Soc. **122** (1975) 32–36.
- [32] N. Tsuya, T. Tokushima, M. Shiraki, Y. Wakui, Y. Saito, H. Nakamura, S. Hayano, A. Furugori und M. Tanaka. *Alumite disc using anodic oxidation*. IEEE Trans. Magn. **MAG-22** (1986) 1140–1145.



- [33] D. Dobrev, J. Vetter, N. Angert und R. Neumann. *Electrochemical growth of copper single crystals in pores of polymer ion-track membranes*. Appl. Phys. A **69** (1999) 233–237.
- [34] W. Kautek, S. Reetz und S. Pentzien. *Template electrodeposition of nanowire arrays on gold foils fabricated by pulsed-laser deposition*. Electrochim. Acta **40** (1995) 1461–1468.
- [35] D. Dobrev, J. Vetter, N. Angert und R. Neumann. *Periodic reverse current electrodeposition of gold in an ultrasonic field using ion-track membranes as templates: growth of gold single-crystals*. Electrochim. Acta **45** (2000) 3117–3125.
- [36] L. Piraux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela und A. Fert. *Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires*. Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 2484–2486.
- [37] M. Shiraki, Y. Wakui, T. Tokushima und N. Tsuya. *Perpendicular magnetic media by anodic oxidation method and their recording characteristics*. IEEE Trans. Magn. **MAG-21** (1985) 1465–1467.
- [38] M. Saito, T. Kano, T. Seki und M. Miyagi. *Microwire arrays for infrared polarizers*. Infrared Phys. Technol. **35** (1994) 709–714.
- [39] I. F. Cheng, L. D. Whiteley und C. R. Martin. *Ultramicroelectrode ensembles. Comparison of experimental and theoretical responses and evaluation of electroanalytical detection limits*. Anal. Chem. **61** (1989) 762–766.
- [40] C. R. Martin, M. J. Tierney, I. F. Cheng, L. S. Van Dyke, Z. Cai, J. R. McBride und C. J. Brumlik. *Nanostructure physics and fabrication. Kapitel Nano- and micro-structures in chemistry, electrochemistry and materials science*, 461–465. Academic Press, New York 1989.
- [41] C. J. Brumlik, V. P. Menon und C. R. Martin. *Template synthesis of metal microtubule ensembles utilizing chemical, electrochemical and vacuum deposition techniques*. J. Mater. Res. **9** (1994) 1174–1183.
- [42] C. A. Foss, Jr., G. L. Hornyak, J. A. Stockert und C. R. Martin. *Optically transparent nanometal composite membranes*. Adv. Mater. **5** (1993) 135–136.
- [43] K. B. Jirage, J. C. Hulteen und C. R. Martin. *Nanotubule-based molecular-filtration membranes*. Science **278** (1997) 655–658.
- [44] M. Nishizawa, V. P. Menon und C. R. Martin. *Metal nanotubule membranes with electrochemically switchable ion-transport selectivity*. Science **268** (1995) 700–702.
- [45] D. Al-Mawlawi, C. Douketis, T. Bigioni, M. Moskovits, D. Routkevitch, L. Ryan, T. Haslett, A. Williams und J. M. Xu. *Electrochemical fabrication of metal and semiconductor nano-wire arrays*. Proc. Electrochem. Soc. **95** (1995) 262–273.
- [46] C. R. Martin. *Template synthesis of polymeric and metal microtubules*. Adv. Mater. **3** (1991) 457–459.
- [47] C. R. Martin, L. S. Van Dyke und Z. Cai. *Template-synthesis – A method for enhancing the ionic and electronic conductivity in electronically conductive polymers*. Electrochim. Acta **37** (1992) 1611–1613.

- [48] V. P. Menon und C. R. Martin. *Fabrication and evaluation of nanoelectrode ensembles*. Anal. Chem. **67** (1995) 1920–1928.
- [49] D. Dobrev, J. Vetter und R. Neumann. *Growth of potassium iodide single-crystals using track membranes as templates*. Nucl. Instr. and Meth. **B 146** (1998) 513–517.
- [50] C. A. Huber, T. E. Huber, M. Sadoqi, J. A. Lubin, S. Manalis und C. B. Prater. *Nanowire array composites*. Science **263** (1994) 800–802.
- [51] R. L. Fleischer, P. B. Price und R. M. Walker. *Nuclear Tracks in Solids*. University of California Press, 1975.
- [52] R. Spohr. *Ion tracks and microtechnology*. Vieweg Verlagsgesellschaft, Braunschweig 1990.
- [53] G. Kraft und M. Krämer. *Linear energy transfer and track structure*. Adv. in Rad. Biol. **17** (1993) 1–52.
- [54] J. Vetter, R. Scholz und N. Angert. *Investigation of latent tracks from heavy ions in GeS crystals by high resolution TEM*. Nucl. Instr. and Meth. **B 91** (1994) 129–133.
- [55] J. Vetter, R. Scholz, D. Dobrev und L. Nistor. *HREM investigation of latent tracks in GeS and mica induced by high energy ions*. Nucl. Instr. and Meth. **B 141** (1998) 747–752.
- [56] R. L. Fleischer, P. B. Price und R. M. Walker. *Ion explosion spike mechanism for formation of charged-particle tracks in solids*. J. Appl. Phys. **36** (1965) 3645–3652.
- [57] F. Seitz und J. S. Köhler. Sol. St. Phys. **2** (1956) 305.
- [58] M. Toulemonde, E. Paumier und C. Dufour. *Thermal spike model in the electronic stopping power regime*. Radiat. Eff. and Def. in Solids **126** (1993) 201–206.
- [59] M. Toulemonde, C. Dufour, A. Meftah und E. Paumier. *Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators*. Nucl. Instr. and Meth. **B 166–167** (2000) 903–912.
- [60] B. E. Fischer und R. Spohr. *Teilchenspuren in der Mikrotechnik. I. Grundlagen*. Naturwissenschaften **75** (1988) 57–66.
- [61] C. Riedel und R. Spohr. *Statistical properties of etched nuclear tracks. I. Analytical theory and computer simulation*. Rad. Eff. **42** (1979) 69–75.
- [62] B. R. Scharifker. *Diffusion to ensembles of microelectrodes*. J. Electroanal. Chem. **240** (1988) 61–76.
- [63] C. H. Hamann und W. Vielstich. *Elektrochemie*. 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1998.
- [64] A. J. Bard und L. R. Faulkner. *Electrochemical methods*. John Wiley & Sons, New York 1980.
- [65] K. J. Vetter. *Elektrochemische Kinetik*. Springer-Verlag, Berlin 1961.

- [66] C. Amatore. *Physical electrochemistry*. Kapitel 4: *Electrochemistry at ultramicroelectrodes*, 131–208. Hrsg.: I. Rubinstein. Marcel Dekker, Inc., New York 1995.
- [67] K. Aoki. *Theory of ultramicroelectrodes*. *Electroanalysis* **5** (1993) 627–639.
- [68] R. M. Wightman und D. O. Wipf. *Electroanalytical chemistry*, Band 15. Kapitel *Voltammetry at ultramicroelectrodes*, 267–353. Hrsg.: A. J. Bard. Marcel Dekker, Inc., New York 1989.
- [69] Z. G. Soos und P. J. Lingane. *Derivation of the chronoamperometric constant for unshielded, circular, planar electrodes*. *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 3821–3828.
- [70] K. Aoki und J. Osteryoung. *Diffusion-controlled current at the stationary finite disk electrode*. *J. Electroanal. Chem.* **122** (1981) 19–35.
- [71] J. B. Flanagan und L. Marcoux. *Digital simulation of edge effects at planar disk electrodes*. *J. Phys. Chem.* **77** (1973) 1051–1055.
- [72] D. Shoup und A. Szabo. *Chronoamperometric current at finite disk electrodes*. *J. Electroanal. Chem.* **140** (1982) 237–245.
- [73] K. Aoki und J. Osteryoung. *Formulation of the diffusion-controlled current at very small stationary disk electrodes*. *J. Electroanal. Chem.* **160** (1984) 335–339.
- [74] J. Cassidy, J. Ghoroghchian, F. Sarfarazi, J. J. Smith und S. Pons. *Simulation of edge effects in electroanalytical experiments by orthogonal collocation – VI. Cyclic voltammetry at ultramicroelectrode ensembles*. *Electrochim. Acta* **31** (1986) 629–636.
- [75] E. Sabatani und I. Rubinstein. *Organized self-assembling monolayers on electrodes. 2. Monolayer-based ultramicroelectrodes for the study of very rapid electrode kinetics*. *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 6663–6669.
- [76] J. C. Hulteen und C. R. Martin. *Nanoparticles and nanostructured films*. Kapitel 10: *Template synthesis of nanoparticles in nanoporous membranes*, 235–262. Hrsg.: J. H. Fendler. Wiley-VCH, Weinheim 1998.
- [77] T. Gueshi, K. Tokuda und H. Matsuda. *Voltammetry at partially covered electrodes. Part I. Chronopotentiometry and chronoamperometry at model electrodes*. *J. Electroanal. Chem.* **89** (1978) 247–260.
- [78] D. Shoup und A. Szabo. *Chronoamperometry at an ensemble of microdisk electrodes*. *J. Electroanal. Chem.* **160** (1984) 19–26.
- [79] H. Reller, E. Kirowa-Eisner und E. Gileadi. *Ensembles of microelectrodes. A digital simulation*. *J. Electroanal. Chem.* **138** (1982) 65–77.
- [80] A. M. Bond, D. Luscombe, K. B. Oldham und C. G. Zoski. *A comparison of the chronoamperometric response at inlaid and recessed disc microelectrodes*. *J. Electroanal. Chem.* **249** (1988) 1–14.
- [81] P. N. Bartlett und S. L. Taylor. *An accurate microdisc simulation model for recessed microdisc electrodes*. *J. Electroanal. Chem.* **453** (1998) 49–60.

- [82] R. Ferrigno, P. F. Brevet und H. H. Girault. *Finite element simulation of the chronoamperometric response of recessed and protruding microdisc electrodes*. Electrochim. Acta **42** (1997) 1895–1903.
- [83] J. Wang, D. S. Park, P. V. A. Pamidi, C. White und C. L. Renschler. *Microelectrode ensembles based on overlaying ultrathin porous polyacrylonitrile on dense carbon films*. J. Electroanal. Chem. **425** (1997) 179–182.
- [84] Y. Shimizu und K. Morita. *Microhole array electrode as a glucose sensor*. Anal. Chem. **62** (1990) 1498–1501.
- [85] K. Morita und Y. Shimizu. *Microhole array for oxygen electrode*. Anal. Chem. **61** (1989) 159–162.
- [86] C. Schönenberger, B. M. I. van der Zande, L. G. J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Krüger, A. Bachtold, Huber, H. Birk und U. Staufer. *Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes: Electrochemistry and morphology*. J. Phys. Chem. **B 101** (1997) 5497–5505.
- [87] L. T. Romankiw. *A path: from electroplating through lithographic masks in electronics to LIGA in MEMS*. Electrochim. Acta **42** (1997) 2985–3005.
- [88] S. Mehdizadeh, J. Dukovic, P. C. Andricacos, L. T. Romankiw und H. Y. Cheh. *The influence of lithographic patterning on current distribution in electrodeposition: Experimental study and mass-transfer effects*. J. Electrochem. Soc. **140** (1993) 3497–3505.
- [89] A. C. West und J. Newman. *Current distributions on recessed electrodes*. J. Electrochem. Soc. **138** (1991) 1620–1625.
- [90] H. Gerischer und W. Vielstich. *Zur Elektrolyse bei konstantem Elektrodenpotential. I. Der Strom-Zeit-Verlauf bei gehemmter Entladung mit Nachlieferung durch Diffusion und Rückschlüsse auf die Kinetik*. Z. Phys. Chem. NF **3** (1955) 16–33.
- [91] E. Budevski, G. Staikov und W. J. Lorenz. *Electrochemical phase formation and growth*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1996.
- [92] D. Landolt und S. Trasatti. *Electrochemical corrosion nomenclature (Recommendations 1988)*. Pure Appl. Chem. **61** (1989) 19–22.
- [93] H. Kaesche. *Die Korrosion der Metalle*. Springer Verlag, Berlin 1979.
- [94] H.-H. Strehblow. *Corrosion and environmental degradation, Volume I. Kapitel 1: Phenomenological and electrochemical fundamentals of corrosion*, 1–66. Hrsg.: M. Schütze. Wiley-VCH, Weinheim 2000.
- [95] E. Heitz, R. Henkhaus und A. Rahmel. *Korrosionskunde im Experiment*. Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [96] J. C. Hulteen, V. P. Menon und C. R. Martin. *Template preparation of nanoelectrode ensembles. Achieving the ‘pure-radial’ electrochemical-response limiting case*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. **92** (1996) 4029–4032.

- [97] C. Amatore, J. M. Savéant und D. Tessier. *Charge transfer at partially blocked surfaces. A model for the case of microscopic active and inactive sites.* J. Electroanal. Chem. **147** (1983) 39–51.
- [98] J. Heinze und M. Störzbach. *Electrochemistry at ultramicroelectrodes – Simulation of heterogeneous and homogeneous kinetics by an improved ADI-technique.* Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **90** (1986) 1043–1048.
- [99] K. Tokuda, K. Morita und Y. Shimizu. *Cyclic voltammetry at microhole array electrodes.* Anal. Chem. **61** (1989) 1763–1768.
- [100] C. J. Brumlik und C. R. Martin. *Microhole array electrodes based on microporous alumina membranes.* Anal. Chem. **64** (1992) 1201–1203.
- [101] A. F. Holleman und N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie.* 91.–100. Auflage, de Gruyter, Berlin 1985.
- [102] M. Pourbaix. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.* Pergamon Press, Oxford 1966.
- [103] R. T. Atanasoski, H. S. White und W. H. Smyrl. *Microelectrodes in Corrosion Studies.* J. Electrochem. Soc. **133** (1986) 2435–2436.
- [104] H.-H. Strehblow und B. Titze. *The investigation of the passive behaviour of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by ESCA and ISS.* Electrochim. Acta **25** (1980) 839–850.
- [105] V. Ashworth und D. Fairhurst. *The anodic formation of  $\text{Cu}_2\text{O}$  in alkaline solutions.* J. Electrochem. Soc. **124** (1977) 506–517.
- [106] M. R. G. De Chialvo, S. L. Marchiano und A. J. Arvia. *The mechanism of oxidation of copper in alkaline solutions.* J. Appl. Electrochem. **14** (1984) 165–175.
- [107] M. R. G. De Chialvo, J. O. Zerbino, S. L. Marchiano und A. J. Arvia. *Correlation of electrochemical and ellipsometric data in relation to the kinetics and mechanism of  $\text{Cu}_2\text{O}$  electroformation in alkaline solution.* J. Appl. Electrochem. **16** (1986) 517–526.
- [108] J. Gomez Becerra, R. C. Salvarezza und A. J. Arvia. *The influence of slow  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  phase formation on the electrochemical behaviour of copper in alkaline solutions.* Electrochim. Acta **33** (1988) 613–621.
- [109] R. L. Deutscher und R. Woods. *Characterization of oxide layers on copper by linear potential sweep voltammetry.* J. Appl. Electrochem. **16** (1986) 413–421.
- [110] V. Maurice, H.-H. Strehblow und P. Marcus. *In situ scanning tunneling microscope study of the passivation of  $\text{Cu}(111)$ .* J. Electrochem. Soc. **146** (1999) 524–530.
- [111] J. C. Hamilton, J. C. Farmer und R. J. Anderson. *In situ Raman Spectroscopy of anodic films formed on copper and silver in sodium hydroxide solution.* J. Electrochem. Soc. **133** (1986) 739–745.
- [112] N. Ikemiya, T. Kubo und S. Hara. *In situ AFM observations of oxide film formation on  $\text{Cu}(111)$  and  $\text{Cu}(100)$  surfaces under aqueous alkaline solutions.* Surf. Sci. **323** (1995) 81–90.

- [113] R. Bock, G. Hermann und G. Siegert. *Schwerionenforschung*. Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt 1993.
- [114] G. Siegert. *Die Gesellschaft für Schwerionenforschung GSI Darmstadt*. 36–63. Sonderdruck aus Physik und Didaktik. Bayrischer Schulbuch Verlag, München 1994.
- [115] M. Weidenauer. *Untersuchungen der differentiellen Doppelschichtkapazität von Kupfer-Einkristallen mit wässrigen Elektrolytlösungen*. Dissertation, TH Darmstadt, Darmstadt, 1991.
- [116] D. Dobrev. Persönliche Mitteilung.
- [117] E. Müller und H. Reuther. *Elektrochemisches Praktikum*. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden 1953.
- [118] A. Wolf. Persönliche Mitteilung.
- [119] D'Ans und Lax. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band III*. Kapitel 3: *Mechanische-thermische Konstanten homogener Stoffe*, 1061. Hrsg.: R. Blachnik. Springer Verlag, Berlin 1998.
- [120] Gmelin. *Handbuch der anorganischen Chemie*. Kapitel 60: *Kupfer*, Teil A, Lieferung 2, 1067. 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1955.
- [121] *Landolt-Börnstein, Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, Teil II 5a*. Kapitel *Transportphänomene I*, 631 und 679. Hrsg.: K. Schäfer. Springer, Berlin 1969.
- [122] Gmelin. *Handbuch der anorganischen Chemie*. Kapitel 60: *Kupfer*, Teil A, Lieferung 2, 1164. 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1955.
- [123] Gmelin. *Handbuch der anorganischen Chemie*. Kapitel 60: *Kupfer*, Teil B, Lieferung 1, 578. 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1958.
- [124] M. E. Toimil Molares, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I. U. Schuchert und J. Vetter. *Single-crystalline copper nanowires produced by electrochemical deposition in polymeric ion track membranes*. Adv. Mater., zur Veröffentlichung angenommen.
- [125] M. R. G. De Chialvo, R. C. Salvarezza, D. Vasquez Moll und A. J. Arvia. *Kinetics of passivation and pitting corrosion of polycrystalline copper in borate buffer solutions containing sodium chloride*. Electrochim. Acta **30** (1985) 1501–1511.
- [126] I. F. Cheng, J. M. Schimpf und C. R. Martin. *Ultramicroelectrode ensembles. V. Sealing defects between the ensemble elements and the host membrane with octadecyltrichlorosilane*. J. Electroanal. Chem. **284** (1990) 499–505.

# Lebenslauf

Ingrid Ulrike Schuchert geborene Lehnert

## **Persönliche Daten:**

22. Juli 1972	geboren in Frankfurt am Main
3. März 1995	Heirat mit Peter Schuchert

## **Schulbildung:**

1978 – 1982	Grundschule, Marienschule in Dieburg
1982 – 1984	Förderstufe, Goetheschule in Dieburg
1984 – 1988	Gymnasium, Goetheschule in Dieburg
1988 – 1991	Oberstufengymnasium, Alfred-Delp-Schule in Dieburg
Juni 1991	Abitur

## **Studium:**

Oktober 1991 bis Januar 1997	Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt
September 1993	Diplom-Vorprüfung
Januar 1997	Diplomprüfung
Juli 1996 bis Januar 1997	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der TH Darmstadt in der Gruppe von Prof. Dr. M. Martin: „Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von Eisenoxiden“
seit Juni 1997	Doktorarbeit im Bereich Materialforschung der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) in Darmstadt

